

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-523485

(P2004-523485A)

(43) 公表日 平成16年8月5日 (2004.8.5)

(51) Int. Cl. 7

F I

C07C 69/76
C07C 69/767
C09K 19/38
C09K 19/54
G02B 5/30

C07C 69/76
C07C 69/767
C09K 19/38
C09K 19/54
G02B 5/30

A

B

ターマコード (参考)

2H049
2H091
4H006
4H027

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 128 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-543613 (P2002-543613)
(86) (22) 出願日 平成13年9月21日 (2001.9.21)
(85) 翻訳文提出日 平成15年5月20日 (2003.5.20)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2001/010944
(87) 国際公開番号 WO2002/040614
(87) 国際公開日 平成14年5月23日 (2002.5.23)
(31) 優先権主張番号 00124365.8
(32) 優先日 平成12年11月20日 (2000.11.20)
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591032596
メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
ト ベシュレンクテル ハフツング
Merck Patent Gesell
schaft mit beschrä
nkter Haftung
ドイツ連邦共和国 グー-64293 ダ
ルムシュタット フランクフルター シュ
トラッセ 250
Frankfurter Str. 25
O, D-64293 Darmstadt
, Federal Republic o
f Germany
(74) 代理人 100102842
弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キラルな光異性化可能な化合物

(57) 【要約】

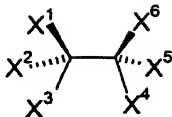
本発明は、式 (I)、式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 は、請求項 1 中に示した意味を有する、で表されるキラルな光異性化可能な化合物、これらを含む液晶混合物およびポリマー、並びにキラルな光異性化可能な化合物、これらを含む液晶混合物およびポリマーの、光学および電気光学的装置、例えば液晶ディスプレイまたはプロジェクションシステム、光学素子、例えば偏光板、遅延フィルム、補償板、色フィルターまたはホログラフィー素子における、液晶顔料および装飾またはセキュリティ用途のための着色フィルムまたは被膜、化粧品および薬学的組成物における、非線型光学および光情報蓄積における使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



I

10

式中、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 は、互いに独立して、H、1つまたは2つ以上の CH_2 基が、O および/または S 原子が互いに直接結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ により置換されていることもでき、および、1個または2個以上の H 原子が、F または Cl により置換されていることもできる、1~20個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキルを示し、あるいは、縮合および/または置換環を含むこともできる、3~40個の C 原子を有する脂肪族もしくは芳香族炭素環式もしくは複素環式基を示し、あるいは、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 の2つはまた、一緒に、40個までの C 原子を有する随意に置換された環式基を形成することができる、

20

で表される、光異性化可能なキラルな化合物であって、ただし、 $X^1 \neq X^2 \neq X^3$ および $X^4 \neq X^5 \neq X^6$ であり、該化合物が、少なくとも1つの光異性化可能な基および少なくとも1つのメソゲン性基または、光異性化可能かつメソゲン性である、少なくとも1つの基を含む前記化合物。

【請求項 2】

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 が、互いに独立して、

a) H、または、1つもしくは2つ以上の CH_2 基が、O および/または S 原子が互いに直接結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ により置換されていることもでき、および、1個または2個以上の H 原子が、F または Cl により置換されていることもできる、1~20個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルであるか、

30

b) $-B-(Sp)_n-G$ であるか、あるいは、

c) $-B-(Sp)_n-(M^1-Z^1)_i-(PI)_k-(Z^2-M^2)_l-R$ であり、ここで、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 の2つはまた、一緒に、40個までの C 原子を有し、随意に1つまたは2つ以上の基 R で置換された環式基を形成することができ、

$X^1 \neq X^2 \neq X^3$ および $X^4 \neq X^5 \neq X^6$ であり、

40

R^0 は、H または 1~4 個の C 原子を有するアルキルであり、

G は、縮合環を含むこともでき、1つまたは2つ以上の基 R で置換されていることもできる、3~40個の C 原子を有する脂肪族または芳香族炭素環式または複素環式基であり、R は、H、ハロゲン、 NO_2 、CN、SCN、 SF_5 、1つまたは2つ以上の CH_2 基が、O および/または S 原子が互いに直接結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ により置換されていることもでき、および、1個または2個以上の H 原子が、F または Cl により置換されていることもできる、1~25個の C 原子を有する直鎖状、分枝状または環式アルキル、あるいは、 $P-(Sp)_n-$ であり、

P は、重合可能な基であり、

50

S_pは、1～20個のC原子を有するスパーサー基であり、

nは、0または1であり、

Bは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-S-COO-$ または単結合であり、

PIは、さらにメソゲン性であることができる、光異性化可能な基であり、

M¹およびM²は、互いに独立して、メソゲン性基であり、

i、kおよびlは、互いに独立して、0または1であり、

Z¹およびZ²は、互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ または単結合であり、

X¹、X²、X³、X⁴、X⁵およびX⁶の少なくとも1つは、 $-B-Sp-(M^1-Z^1)_i-(PI)_k-(Z^2-M^2)_l-G$ であり、これらの基の少なくとも1つにおけるkは、1である、

請求項1に記載のキラルな光異性化可能な化合物。

【請求項3】

M¹およびM²が、式II



式中、

A¹およびA²は、互いに独立して、

a) さらに、1つまたは2つ以上のCH基が、Nにより置換されていることができる、1, 4-フェニレン、

b) さらに、1つまたは2つの隣接していないCH₂基が、Oおよび/またはSにより置換されていることができる、1, 4-シクロヘキシレン、

c) 1, 3-ジオキソラン-4, 5-ジイル、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-ビスシクロ(2, 2, 2)-オクチレン、ピペリジン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイルまたはインダン-2, 5-ジイル

から選択され、

これらのすべての基が、非置換であるか、またはLで単置換もしくは多置換されていることが可能であり、

Lは、ハロゲン、CN、SCN、NO₂、SF₅または、1個または2個以上のH原子が、FまたはClで置換されていることができる、1～7個のC原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニルもしくはアルコキシカルボニル基であり、

Zは、各々の場合において、独立して、式Iの意味の1つを有し、

mは、0、1、2または3である、

で表される、請求項1または2に記載のキラルな光異性化可能な化合物。

【請求項4】

X¹～X⁶の1～4個が、H、シクロヘキシル、随意に、式IIにおいて定義した1～4個の基で置換されているフェニル、または、oが、0もしくは1であり、Sが、1～4個のC原子を有するアルキルである、 $-(COO)-$ 。-Sを示す、請求項1～3のいずれかに記載のキラルな光異性化可能な化合物。

【請求項5】

PIが、式III



式中、

D¹およびD²は、互いに独立して、CHもしくはNまたは、炭素環式もしくは複素環式5員環もしくは6員環中の飽和C原子であり、

10

20

30

40

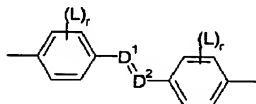
50

C¹ および C² は、互いに独立して、また縮合環を含むことができる、3～40個のC原子を有する2価の脂肪族または芳香族炭素環式または複素環式基であり、C¹ および D¹ または C² および D² はまた、一緒に、環式基を形成することができ、C¹ はまた、単結合を示すことができる、
で表される、請求項1～4のいずれかに記載のキラルな光異性化可能な化合物。

【請求項6】

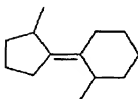
P I が、以下の式

【化2】



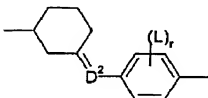
10

IIIa



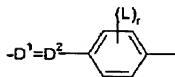
20

IIIb



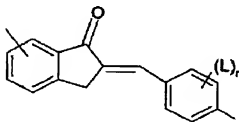
30

IIIc



40

IIId



40

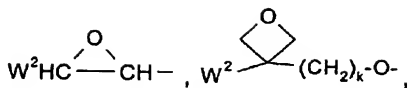
IIIE

式中、D¹ および D² は、式 I I I の意味を有し、L は、式 I I の意味を有し、r は、0、1、2、3 または 4 である、
から選択される、請求項5に記載のキラルな光異性化可能な化合物。

【請求項7】

R¹ および R² の少なくとも1つが、P-S-P-を示し、ここで、
P が、CH₂=C W¹-C O O-、

【化 3】



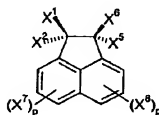
$CH_2 = CW^2 - O -$ 、 $CH_3 - CH = CH - O -$ 、 $HO - CW^2 W^3 -$ 、 $HS - CW^2 W^3 -$ 、 $HW^2 N -$ 、 $HO - CW^2 W^3 - NH -$ 、 $CH_2 = CW^1 - CO - NH -$ 、 $CH_2 = CH - (COO)_{k_1} - Ph e - (O)_{k_2} -$ 、 $Ph e - CH = CH -$ 、 $HOO C -$ 、 $OCN -$ および $W^4 W^5 W^6 Si -$ であり、 W^1 は、 H 、 Cl 、 CN 、フェニルまたは1～5個のC原子を有するアルキル、特に H 、 Cl または CH_3 であり、 W^2 および W^3 は、互いに独立して、 H または1～5個のC原子を有するアルキル、特にメチル、エチルまたは n -プロピルであり、 W^4 、 W^5 および W^6 は、互いに独立して、 Cl 、1～5個のC原子を有するオキサルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、 $Ph e$ は、1, 4-フェニレンであり、 k_1 および k_2 は、互いに独立して0または1であり、 $S p$ が、1～20個のC原子、特に1～12個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキレンであり、ここで、さらに、1つまたは2つ以上の隣接していない CH_2 基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CH$ (ハロゲン) $-$ 、 $-CH(CN)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-(CF_2)_x-$ 、 $-(CD_2)_x-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=CF-$ または $-C \equiv C-$ により置換されていることができ、 x は、1～12の整数であり、ここで、1個または2個以上のH原子は、ハロゲン、 CN または OH により置換されていることができる、

請求項 1～6 のいずれかに記載のキラルな光異性化可能な化合物。

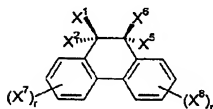
【請求項 8】

以下の式

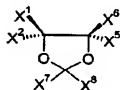
【化 4】



I-1



I-2



I-3

10

20

30

40

50

式中、

X^7 および X^8 は、互いに独立して、ハロゲン、 NO_2 、 CN 、 SCN 、 SF_5 、1つまたは2つ以上の CH_2 基が、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ により置換されていることもでき、および、1個または2個以上のH原子が、FまたはClにより置換されていることもできる、1~25個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであり、あるいは、随意に置換されているシクロアルキル、フェニル、ベンジルまたは、随意に、式1において定義した1つもしくは2つ以上の基Rで置換されている、25個までのC原子を有する縮合炭素環式もしくは複素環式脂肪族もしくは芳香族基を示し、あるいはP- (Sp)_nであり、

pは、各々の場合において、独立して、0、1、2または3であり、

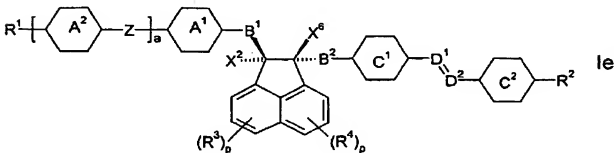
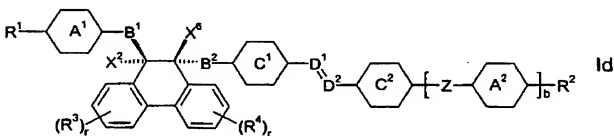
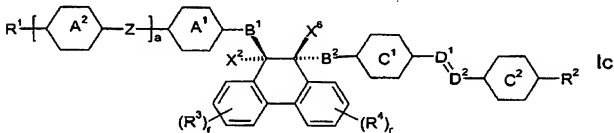
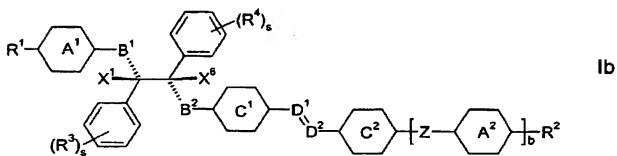
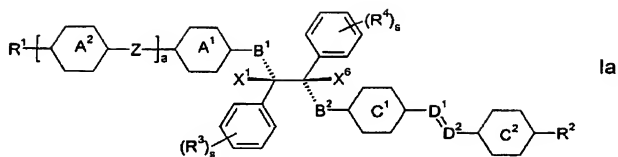
rは、各々の場合において、独立して、0、1、2、3または4である、

から選択されている、請求項1~7のいずれかに記載のキラルな光異性化可能な化合物。

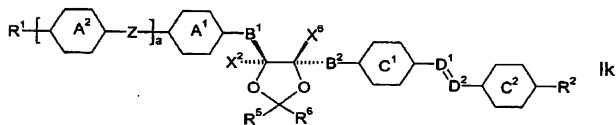
【請求項9】

以下の式

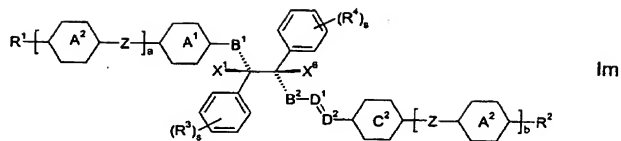
【化5】



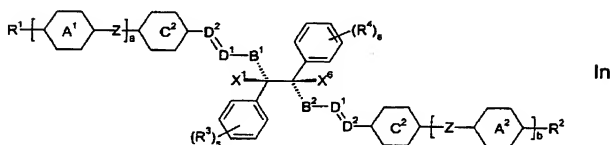
10



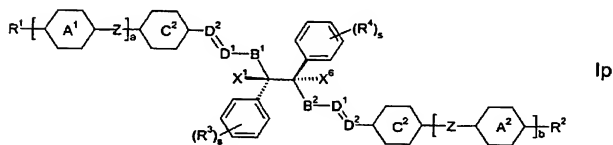
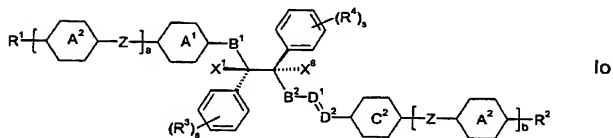
【化 7】



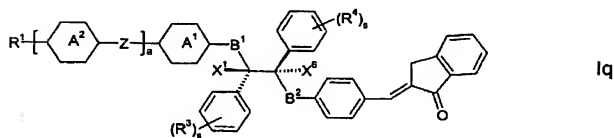
10



20



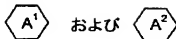
30



40

式中、

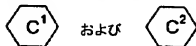
【化 8】



は、式 I I 中に示した A¹ および A² の意味の 1 つを有し、

Z は、式 I I の意味の 1 つを有し、

【化 9】



10

は、式 I I I 中に示した C¹ および C² の意味の 1 つを有し、

D¹ および D² は、式 I I の意味の 1 つを有し、

X¹、X² および X⁶ は、互いに独立して、式 I の意味の 1 つを有し、

B¹ および B² は、互いに独立して、請求項 2 中に示した B の意味の 1 つを有し、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ および R⁶ は、互いに独立して、請求項 2 中に示した R の意味の 1 つを有し、

X⁹ は、1 つまたは 2 つ以上の CH₂ 基が、O および / または S 原子が互いに直接結合しないように、-O-、-S-、-C(=O)-、-NR⁰-、-CH=CH-、-C≡C- により置換されていることもでき、および、1 個または 2 個以上の H 原子が、F または Cl により置換されていることもできる、1 ~ 25 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであり、あるいは、シクロアルキル、フェニル、ベンジルまたは、随意に、式 I において定義した 1 つまたは 2 つ以上の基 R または L で置換されている、25 個までの C 原子を有する縮合炭素環式もしくは複素環式脂肪族もしくは芳香族基を示し、あるいは P- (Sp)ₙ- であり、

20

a は、0、1、2 または 3 であり、

b は、0、1 または 2 であり、

p および r は、請求項 8 において示した意味の 1 つを有し、

s は、0、1、2、3、4 または 5 である、

30

から選択されている、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のキラルな光異性化可能な化合物。

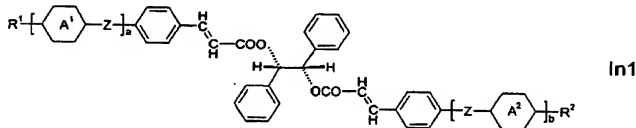
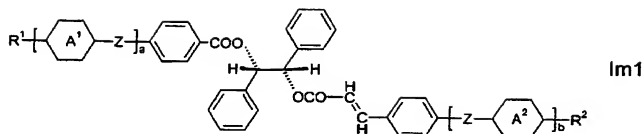
【請求項 10】

B¹ が C O O であり、B² が O C O である、請求項 9 に記載のキラルな光異性化可能な化合物。

【請求項 11】

以下の式

【化 10】



式中、 R^1 、 R^2 、 Z 、 A^1 、 A^2 、 a および b は、請求項9において示した意味を有する、から選択される、請求項10に記載のキラルな光異性化可能な化合物。

【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載の少なくとも1種のキラルな光異性化可能な化合物を含む、液晶混合物。

【請求項13】

式Iで表されるキラルな化合物または追加の重合可能な化合物であることができる、少なくとも1種の重合可能な化合物を含む、請求項12に記載の液晶混合物。

【請求項14】

請求項13に記載の混合物を重合させることにより得られる、線状または架橋異方性ポリマー。

【請求項15】

請求項1～14のいずれかに記載のキラルな光異性化可能な化合物、混合物およびポリマーの、光学および電気光学的装置、例えば液晶ディスプレイまたはプロジェクションシステム、光学素子、例えば偏光板、遅延フィルム、補償板、色フィルターまたはホログラフィー素子における、液晶顔料およびフィルムまたは装飾もしくはセキュリティ用途のための着色被膜、化粧品または薬学的組成物における、非線形光学および光情報蓄積における使用。

【請求項16】

請求項1～11のいずれかに記載の化合物、請求項12もしくは13に記載の混合物または請求項14に記載のポリマーを含む、液晶ディスプレイ。

【請求項17】

式Iで表されるキラルな光異性化可能な化合物を含む、請求項13に記載の重合可能な混合物を、基板上に塗布し、混合物を、平面状配向に整列させ、混合物を重合させ、ここで、重合前または重合中の混合物の少なくとも一部が、キラルな光異性化可能な化合物が光異性化を示し、これによりこのキラリティーを変化する波長の化学線に暴露することにより得られる、ポリマーフィルム。

【請求項18】

請求項17に記載のポリマーフィルムを含む、色フィルターまたは広帯域反射性偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

30

40

50

発明の分野

本発明は、キラルな光異性化可能な化合物、これらを含む液晶混合物およびポリマー、並びにこれらのキラルな光異性化可能な化合物、混合物およびポリマーの、光学および電気光学のデバイス、例えば液晶ディスプレイまたはプロジェクションシステム、光学素子、例えば偏光板、遅延フィルム、補償板、色フィルターまたはホログラフィー素子における、異方性機械的特性を有する接着剤、合成樹脂、化粧品および薬学の組成物、診断薬、装飾およびセキュリティ用途のための液晶顔料、非線形光学、光情報蓄積における、またはキラルなドーパントとしての使用に関する。

【0002】

発明の背景

光照射によりキラリティーが変化するキラルな材料は、従来技術において知られている。例えば、光照射によりE-Zまたはシストランス異性化を示し、これにより、1つのキラルな形態から他のキラルな形態に変換される、光異性化可能なキラルな材料が報告された。他に知られているものは、キラル中心の光除去または光開裂によるキラリティーの破壊のために、光照射によりキラルからアキラルまたはラセミ混合物に変化する、光分解可能な、または(光)調節可能なキラルな物材料(TCM)である。

【0003】

光異性化可能なキラルな材料は、特に、パターン化された光学的特性を有するコレステリックポリマーフィルムの製造のために提案されており、これは、光学の構成要素、例えば液晶ディスプレイにおける色フィルターまたは広帯域反射性偏光板として用いることができる。パターン化されたコレステリックフィルムの製造は、例えばWO 00/34808に記載されている。

さらに、光異性化可能な、および光調節可能なキラルな材料は、コレステリックまたはマルチドメイン液晶ディスプレイにおいて用いるために提案された。

【0004】

例えば、WO 98/57223には、光異性化可能なキラルなドーパントとして重合可能なメントン誘導体を含むネマティック液晶材料を有するマルチドメイン液晶ディスプレイが開示されている。このディスプレイは、液晶物質のねじれ方向が相互に反対である、異なるサブ画素(sub-pixel)を含む。これは、与えられたねじれ方向を有する光異性化可能なキラルなドーパントおよび、反対のねじれ方向を有する異性化不可能なキラルなドーパントを含む液晶材料の層の光マスクを介した光照射により製造される。これにより、層の暴露された部分における異性化可能なドーパントのキラリティーの変化が生じ、暴露された部分におけるらせんピッチの変化に至る。

【0005】

US 5,668,614には、調節可能なキラルな材料(TCM)を含むコレステリック液晶混合物から製造された、多色コレステリックディスプレイが開示されている。このディスプレイは、TCMを有する液晶混合物を、光マスクを通して光照射に部分的に暴露することにより製造される。これにより、光開裂または光ラセミ化によるTCMのキラリティーの変化および従って、コレステリック液晶材料の暴露された部分におけるらせんピッチの変化に至る。これにより、異なるピッチを有する領域および従って反射された波長の異なる色が得られ、多色ディスプレイが実現される。

【0006】

メントン、樟脳もしくはノビノン誘導体またはキラルなスチルベンを含む、光異性化可能なキラルな材料は、P. van de Witte et al., Liq. Cryst. 24 (1998), 819-27, J. Mat. Chem. 9 (1999), 2087-94およびLiq. Cryst. 27 (2000), 929-33およびA. Bobrovski et al., Liq. Cryst. 25 (1998), 679-687により報告されている。

【0007】

キラル中心に結合した光開裂可能なカルボン酸基または芳香族ケト基を含む、調節可能なキラルな材料(TCM)は、US 5,668,614に開示されている。さらに、F. Vicentini, J. ChoおよびL. Chien, Liq. Cryst. 24 (1998), 483-488には、TCMとしてのピナフトー

10

20

30

40

50

ル誘導体および多色コレステリックディスプレイにおけるこれらの使用が記載されている。

【0008】

しかし、従来技術の異性化可能な、および調節可能なキラルな材料は、いくつかの欠点を有する。US 5,668,614中に、およびF. Vicentini et al.により報告されたTCMは、光開裂が不可逆的過程であり、キラルな化合物の破壊をもたらすという一般的欠点を有する。WO 98/57223並びにP. van de Witte et al.およびA. Bobrovsky et al.の論文中に開示された、光異性化可能なメントンおよびスチルベン誘導体は、官能性の欠如により、これらが、容易に構造的に改変されないという欠点を有する。

【0009】

従来技術から知られている多くの光異性化可能な化合物の他の欠点は、これらが、低いらせんねじれ力（HTP）しか示さないことである。HTPは、キラルな化合物の、液晶ホスト材料中でらせん的にねじれた分子構造を誘発するキラルな化合物の有効性を表し、ほとんどの実用的な用途に十分である、第1近似において、等式（1）：

$$HTP = \frac{1}{pc} \quad (1)$$

式中、cは、キラルな化合物の濃度であり、pは、らせんピッチである、により示される。

【0010】

等式（1）から明らかなように、短いピッチを、多くの量のキラルな化合物を用いることにより、またはHTPの高い絶対値を有するキラルな化合物を用いることにより、達成することができる。従って、低いHTPを有するキラルな化合物を用いる場合において、多量か、短いピッチを誘発するのに必要である。これは、不利である。その理由は、キラルな化合物は、しばしば、液晶ホスト混合物の特性、例えば透明点、誘電異方性 $\Delta\epsilon$ 、粘度、駆動電圧または切替時間に悪影響を与えるからであり、および、キラルな化合物は、純粋な鏡像体としてのみ用いることができ、従って高価であり、合成するのが困難であるからである。

【0011】

従来技術のキラルな化合物の他の欠点は、これらがしばしば、液晶ホスト混合物への低い溶解性を示し、これにより、低温において不所望な結晶化に至ることである。この欠点を克服するために、典型的には、2種または3種以上の異なるキラルな化合物を、ホスト混合物に加えないといけない。これは、一層高い費用を意味し、混合物の温度補償のためにさらなる努力を必要とする。その理由は、種々のキラルな化合物は、通常、これらのねじれの温度係数を、互いに補償するように、選択しなければならないからである。

【0012】

従って、広範囲の誘導体を合成するのが容易であり、少量で用いることができ、例えば一定の反射波長を用いるために、コレステリックピッチの改善された温度安定性を示し、液晶ホスト混合物の特性に影響せず、ホスト混合物への良好な溶解性を示す、高いHTPを有するキラルな光異性化可能な化合物に対する顕著な要求がある。

【0013】

本発明は、これらの特性を有するが、前に論じた従来技術のキラルな化合物の欠点を有しない、キラルな光異性化可能な化合物を提供する目的を有する。本発明の他の目的は、専門家に入手可能なキラルな光異性化可能な化合物のプールを拡張することにある。前述の目的は、請求項1に記載の光異性化可能なキラルな化合物を提供することにより達成することができることが見出された。

【0014】

用語の定義

用語「液晶性またはメソゲン性材料」または「液晶性またはメソゲン性化合物」は、1つ

10

20

30

40

50

または2つ以上の棒型、ラス型またはディスク型のメソゲン性基、即ち液晶相挙動を誘発する能力を有する基を含む材料または化合物を示す。棒型およびラス型メソゲン性基が、特に好ましい。メソゲン性基を含む化合物または材料は、必ずしもそれら自体液晶相を示す必要はない。また、これらが、他の化合物との混合物においてのみ、あるいはメソゲン性化合物もしくは材料またはこれらの混合物を重合させた際に、液晶相挙動を示すことが可能である。

【0015】

単純のために、用語「液晶材料」を、以下では、液晶材料およびメソゲン性材料の両方について用い、用語「メソゲン」を、材料のメソゲン性基について用いる。

用語「らせん的にねじれた構造」は、メソゲンが、らせん軸の周囲にねじれたその主な分子軸と共に配向している、キラルな中間相、例えばキラルなネマティック（＝コレステリック）またはキラルなスメクティック相を示す異方性材料、例えば液晶材料を示す。コレステリック相またはキラルなスメクティックC相を示す材料が、好ましい。特に好ましいのは、コレステリック相を示す材料である。

【0016】

用語「フィルム」は、いくらか顕著な機械的安定性および可撓性を示す自立性のフィルム、即ち独立して立つフィルム、並びに支持基板上または2つの基板の間の被膜または層を含む。

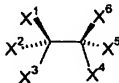
用語「光異性化可能な基」は、好ましくは250～400nm、極めて好ましくは300～400nmの範囲内の好適な波長を有する光照射により、形状の変化をもたらす、異性化、例えばシストランスまたはE-Z異性化を示す基を意味する。

【0017】

発明の要約

本発明の1つの目的は、式I

【化11】



I

式中、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 は、互いに独立して、H、1つまたは2つ以上の CH_2 基が、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ により置換されていることもでき、および、1個または2個以上のH原子が、FまたはClにより置換されていることもできる、1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルを示し、または、縮合および/または置換環を含むこともできる、3～40個のC原子を有する脂肪族もしくは芳香族炭素環式もしくは複素環式基を示し、あるいは、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 の2つはまた、一緒に、40個までのC原子を有する環式基を形成することができる、

で表される、キラルな光異性化可能な化合物であって、ただし、 $X^1 \neq X^2 \neq X^3$ および $X^4 \neq X^5 \neq X^6$ であり、該化合物が、少なくとも1つの光異性化可能な基および少なくとも1つのメソゲン性基または、光異性化可能かつメソゲン性である、少なくとも1つの基を含む、化合物である。

【0018】

本発明の他の目的は、式Iで表される少なくとも1種の化合物を含む液晶混合物である。

本発明の他の目的は、少なくとも2種の化合物を含み、この少なくとも1種が、式Iで表される化合物であり、この少なくとも1種が、重合可能な化合物である、重合可能な液晶

10

20

30

40

50

混合物である。

本発明の他の目的は、1種または2種以上の式Iで表される化合物を含む重合可能な液晶混合物を重合させることにより得られる、キラルな直鎖状または架橋異方性ポリマーである。

【0019】

本発明の他の目的は、上記のキラルな化合物、混合物またはポリマーの、光学および電気光学デバイス、例えば液晶ディスプレイまたはプロジェクションシステム、例えばSTN、TN、AMDTN、温度補償、強誘電性、ゲストホスト、相変化または表面安定化もしくはポリマー安定化コレステリック組織(texture) (SSCT, PST) ディスプレイにおける、光学素子、例えば反射性偏光板、遅延フィルム、補償板、色フィルターまたはホログラフィー素子、特にパターン化された光学的特性を有する反射性フィルムにおける、異方性機械的特性を有する接着剤、合成樹脂、化粧品および薬学的組成物、診断薬、液晶顔料、装飾およびセキュリティ用途のための、特に容易な識別または偽造の防止のための、物品または有価証券に適用されるセキュリティマーキングにおける、非線形光学、光学的記録もしくは情報蓄積またはキラルなドーパントとしての使用である。

【0020】

本発明の他の目的は、式Iで表される化合物を含む異方性ポリマーフィルムである。

本発明の他の目的は、式Iで表される化合物を含むパターン化された光学的特性を有する反射性ポリマーフィルム、特に種々の反射波長を有する種々の領域を有するコレステリックポリマーフィルムである。

本発明の他の目的は、式Iで表される化合物を含む広帯域反射性偏光板または色フィルターである。

【0021】

本発明の他の目的は、式Iで表される少なくとも1種のキラルな化合物を含む、液晶混合物または重合可能な液晶混合物を含む、液晶ディスプレイである。

本発明の他の目的は、式Iで表される化合物を含む、光学的構成要素、特に広帯域反射性偏光板または色フィルターを含む液晶ディスプレイである。

【0022】

発明の詳細な説明

本発明のキラルな光異性化可能な化合物は、メソゲン性または液晶性である。即ち、これらは、例えば他の化合物との混合物中で中間相挙動を誘発もしくは増強するか、またはこれら自体1種または2種以上の中間相を示すことができる。また、本発明の化合物は、他の化合物との混合物においてのみ、または重合可能な化合物の場合においては、(共)重合した際に、中間相挙動を示すことも可能である。メソゲン性の本発明の化合物が、特に好ましい。

【0023】

本発明の化合物は、いくつかの利点を有する。

・これらは、数百グラムの大規模でも、文献から知られている標準的な方法を用いて広範囲の誘導体と共に容易に合成することができる、

・出発物質を、商業的に得るかまたは文献から知られている方法を用いて、安価に合成することができる、

・これらを、異なる巻き方向(左巻きおよび右巻き)の化合物として、鏡像体的に純粋に製造することができ、左巻きらせんおよび右巻きらせんの両方を、ネマティックホスト中に形成することが可能である、

【0024】

・両方のらせんの入手可能性は、これにより、単一の巻き方向の円偏光した光を反射するキラルなフィルムまたは被膜の製造が可能になるから、例えば、セキュリティ用途において用いるために顕著に有利である、その理由は、

・これらは、高いHTPを示す、

・これらは、液晶混合物中で良好な溶解性を示す、

10

20

30

40

50

・これらは、広い液晶相を示す、

【0025】

・本発明の化合物を、液晶混合物中でキラルなドーパントとして用いる際には、これらの高い溶解性により、一層多量のドーパントを用いて、高いねじれ（＝低いピッチ）を得ることができる、

・多量のドーパントが必要である場合には、本発明のドーパントの広い液晶相により、ホスト混合物の液晶相への悪影響は小さい、

・その高いHTPにより、一層少ない量の本発明のドーパントが、高いピッチを達成するために必要であり、これにより、混合物の液晶特性への悪影響は小さい、

【0026】

・1種または2種以上の本発明のドーパントを含む液晶混合物は、顕著に改善された低温安定性を示す、

・1種または2種以上の本発明のドーパントを含むネマティック液晶混合物は、電気的に切換可能なディスプレイにおいて用いる際に、しきい値電圧の減少された温度依存性が低下する。

【0027】

好ましくは、式Iで表される化合物は、1種または2種以上の重合可能な基を含む。

【0028】

特に好ましいのは、式Iで表される化合物であって、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 は、

a) Hまたは、1つまたは2つ以上の CH_2 基が、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ により置換されていることもでき、および、1個または2個以上のH原子が、FまたはClにより置換されていることもできる、1～20個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル、

b) $-B-(Sp)_n-G$ 、並びに、

c) $-B-(Sp)_n-(M^1-Z^1)_i-(PI)_k-(Z^2-M^2)_j-R$

から選択され、

ここで、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 の2つはまた、一緒に、40個までのC原子を有し、随意に1つまたは2つ以上の基Rで置換された環式基を形成することができる、

$X^1 \neq X^2 \neq X^3$ および $X^4 \neq X^5 \neq X^6$ であり、

【0029】

R^0 は、Hまたは1～4個のC原子を有するアルキルであり、

Gは、縮合環を含むこともでき、1つまたは2つ以上の基Rで置換されていることもできる、3～40個のC原子を有する脂肪族または芳香族炭素環式または複素環式基であり、

Rは、H、ハロゲン、 NO_2 、CN、SCN、 SF_5 、1つまたは2つ以上の CH_2 基が、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ により置換されていることもでき、および、1個または2個以上のH原子が、FまたはClにより置換されていることもできる、1～25個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環式アルキル、あるいは、 $P-(Sp)_n-$ であり、

【0030】

Pは、重合可能な基であり、

Spは、1～20個のC原子を有するスパーサー基であり、

nは、0または1であり、

Bは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-S-COO-$ または単結合であり、

PIは、さらにメソゲン性であることができる、光異性化可能な基であり、

M^1 および M^2 は、互いに独立して、メソゲン性基であり、

10

20

30

40

i、k および l は、互いに独立して、0 または 1 であり、
 Z^1 および Z^2 は、互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ または単結合であり、そして
 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 の少なくとも 1 つは、 $-B-Sp-(M^1-Z^1)_i-(PI)_k-(Z^2-M^2)_1-G$ であり、これらの基の少なくとも 1 つにおける k は、1 である化合物である。

【0031】

特に好ましいのは、1~6 個、特に 1~4 個、極めて好ましくは 1 個または 2 個の重合可能な基 P を含む、式 I で表される化合物である。

さらに好ましいのは、1~4 個、特に 1 個または 2 個の光異性化可能な基 PI を含む、式 I で表される化合物である。

さらに好ましいのは、 $X^1=X^6$ 、 $X^2=X^5$ および $X^3=X^4$ である、式 I で表される化合物である。

【0032】

さらに好ましいのは、 $X^1 \sim X^6$ の 1 つまたは 2 つ以上、特に 1 つまたは 2 つが、a) において定義した基から選択された、式 I で表される化合物である。極めて好ましくは、これらの基は、H、随意にフッ素化されている、1~12 個の C 原子を有するアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキルカルボニルもしくはアルキルカルボニルオキシから選択されるか、または、P の意味の 1 つを有する。

【0033】

さらに好ましいのは、 $X^1 \sim X^6$ の 1 つまたは 2 つ以上、特に 1 つまたは 2 つが、 $-B-(Sp)_n-G$ であり、ここで、B は、架橋基であり、Sp は、スパーサー基であり、そして G は、式 I において定義した環式基であり、そして n は、0 または 1 である、式 I で表される化合物である。これらの化合物において、B は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-COO-$ または単結合、極めて好ましくは $-COO-$ または単結合であり、n は、好ましくは 0 である。

【0034】

環式基 G は、好ましくは、シクロブタン、シクロペンタン、3-(1,1-ジメチルシクロペンタン)、2-テトラヒドロフラン、1-ピロリジン、2-フラン、2-ピロール、2-チオフェン、2-オキサゾール、2-チアゾール、2-イミダゾール、3-ピロリジン-2-オン、シクロヘキサン、1-シクロヘキセン、2-テトラヒドロピラン、1-ピペリジン、3-テトラヒドロチオピラン、4-(1,3-ジオキサン)、1,4-ジオキサン、2-(1,3-ジチアン)、1,4-ジチアン、2-オキサチアン、4-チオモルホリン、4-モルホリン、フェニレン、2-ピリジン、2-ピリミジン、2-ピラジン、4-ピシクロヘキサン、4'-ピシクロヘキシル-2-エン、1-シクロヘキサン-1,4-ジオン、1-ピシクロ[2,2,2]オクチレン、3-シクロヘキセノン、3-ヘキサヒドロフロ[3,2-b]フラン、2-(1,4-ジオキサスビロ[4,5]デカン)、2-ナフタレン、2-デカヒドロナフタレン、5-(1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン)、2-アントラセンおよび 9-フェナントレンから選択される。

【0035】

特に好ましくは、1 つまたは 2 つ以上の基 G は、

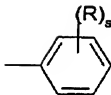
【化 12】

10

20

30

40



を示し、Rは、式Iの意味を有し、sは、0、1、2、3、4または5である。
 さらに好ましいのは、 $X^1 \sim X^6$ の1～5個、特に1～4個が、H、シクロヘキシル、式
 11において定義した1～4個の基Lで随意に置換されたフェニル、またはoが0もしくは
 1であり、Sが1～4個のC原子を有するアルキルである－(COO)－。－Sを示す、
 式Iで表される化合物である。 10

【0036】

さらに好ましいのは、 $X^1 \sim X^6$ の2個、特に基 X^1 および X^6 または基 X^2 および X^5
 または基 X^3 および X^4 が、Hである、式Iで表される化合物である。
 さらに好ましいのは、 $X^1 \sim X^6$ の2個、特に基 X^1 および X^6 または基 X^2 および X^5
 または基 X^3 および X^4 が、シクロヘキシルまたは、式11において定義した1個もしくは
 2個の基Lで随意に置換されているフェニルである化合物である。

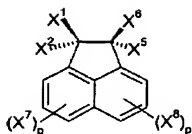
【0037】

さらに好ましいのは、 $X^1 \sim X^6$ の1個がHであり、 $X^1 \sim X^6$ の1個がシクロヘキシル
 、随意に、式11において定義した1～4個の基Lで置換されているフェニルまたは、o
 が0もしくは1であり、Sが1～4個のC原子を有するアルキルである－(COO)－。－
 Sである化合物、特に X^1 および X^6 の一方または X^2 および X^5 の一方または X^3 およ
 び X^4 の一方が、Hであり、他方が、シクロヘキシル、フェニルまたは－(COO)－。－
 Sである化合物である。 20

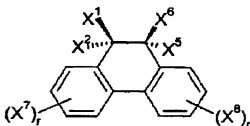
【0038】

さらに好ましいのは、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 の2個が、一緒に40個
 までのC原子を有する環式基を形成する化合物である。このタイプの好ましい化合物は、
 以下の式

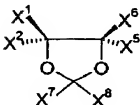
【化13】



I-1



I-2



I-3

【 0 0 3 9 】

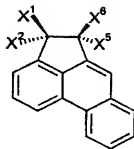
式中、

X^7 および X^8 は、互いに独立して、ハロゲン、 NO_2 、 CN 、 SCN 、 SF_5 、1つまたは2つ以上の CH_2 基が、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ により置換されていることもでき、および、1個または2個以上のH原子が、FまたはClにより置換されていることもできる、1～25個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであり、あるいは、シクロアルキル、フェニル、ベンジルまたは、随意に、式Iにおいて定義した1つもしくは2つ以上の基Rで置換されている、25個までのC原子を有する縮合炭素環式もしくは複素環式脂肪族もしくは芳香族基を示し、あるいは $P-(Sp)_n-$ であり、 p は、各々の場合において、独立して、0、1、2または3であり、 r は、各々の場合において、独立して、0、1、2、3または4である、から選択されている。

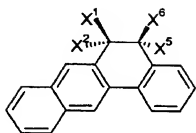
【 0 0 4 0 】

前述の式において、フェニル環上の隣接する位置における2つの置換基 X^7 または X^8 はまた、例えば以下の化合物のように25個までのC原子を有する縮合炭素環式または複素環式脂肪族または芳香族基を形成することができる。

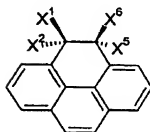
【 化 1 4 】



I-1a



I-2a



I-2b

式中、芳香環はまた、式 I において定義した R で単置換または多置換されていることができる。

【0041】

特に好ましいのは、 $X^1 \sim X^6$ の 1 ～ 6 個、特に 1 個、2 個、3 個または 4 個、極めて好ましくは 1 個または 2 個が、 $-B-(Sp)_n-(M^1-Z^1)_i-(PI)_k-(Z^2-M^2)_l-R$ を示す、式 I で表される化合物である。このタイプの極めて好ましい化合物は、 $X^1 \sim X^6$ の 2 個、特に基 X^1 および X^6 または基 X^1 および X^5 が、 $-B-(Sp)_n-(M^1-Z^1)_i-(PI)_k-(Z^2-M^2)_l-R$ を示す化合物、特に 2 つの基 $-B-(Sp)_n-(M^1-Z^1)_i-(PI)_k-(Z^2-M^2)_l-R$ が同一である化合物である。

【0042】

式 I で表される化合物は、少なくとも 1 つのメソゲン性基を含み、これは、さらにメソゲン性である光異性化可能な基 PI または別個のメソゲン性基 M^1 もしくは M^2 であることができる。

【0043】

メソゲン性基 M^1 および M^2 は、好ましくは、式 I I
 $-(A^1-Z)_m-A^2-$ I I

式中、

A^1 および A^2 は、互いに独立して、

A) さらに、1 つまたは 2 つ以上の CH 基が、N により置換されていることができる、1, 4-フェニレン、

B) さらに、1 つまたは 2 つの隣接していない CH_2 基が、O および / または S により置換されていることができる、1, 4-シクロヘキシレン、

C) 1, 3-ジオキサソラン-4, 5-ジイル、1, 4-シクロヘキシニレン、ピペリジン

10

20

30

40

50

ー1, 4-ジイル、1, 4-ビスクロー(2, 2, 2)-オクチレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイルまたはインダン-2, 5-ジイルから選択され、これらのすべての基は、非置換であるか、Lで単置換もしくは多置換されていることが可能であり、

【0044】

Lは、ハロゲン、CN、SCN、NO₂、SF₅または、1~4個のC原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニルもしくはアルコキシカルボニル基であり、ここで、1個または2個以上のH原子は、FまたはClで置換されていることができ、Zは、各々の場合において、独立して、式IにおけるZ¹の意味の1つを有し、およびmは、0、1、2または3である、

で表される。

【0045】

あるいはまた、A¹および/またはA²は、Gの前述の意味の1つを有することができる。

メソゲン性基M¹および/またはM²は、好ましくは、2個または3個の5員環または6員環を含む。

【0046】

式Iで表される好ましいメソゲン性基の一層小さい基を、以下に列挙する。単純化のために、これらの基におけるPheは、式IIにおいて定義した1~4個の基Lで置換されていることもできる1, 4-フェニレンであり、Cycは、1, 4-シクロヘキシレンであり、Zは、式IIの意味の1つを有する。このリストは、以下の従属式およびこれらの鏡像を含む。

【化15】

-Phe-	II-1	
-Cyc-	II-2	
-Phe-Z-Phe-	II-3	30
-Phe-Z-Cyc-	II-4	
-Cyc-Z-Cyc-	II-5	
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	II-6	
-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-	II-7	
-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-	II-8	
-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-	II-9	
-Phe-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-10	40
-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-11	

【0047】

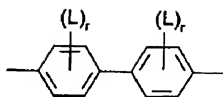
特に好ましいのは、従属式II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、II-7およびII-10である。

Zは、好ましくは、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-または単結合である。

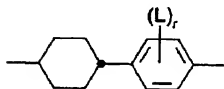
【0048】

極めて好ましくは、メソゲン性基M¹およびM²は、以下の式およびこれらの鏡像から選択される。

【化 1 6】

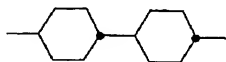


IIa



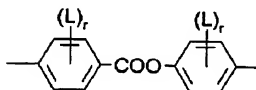
10

IIb

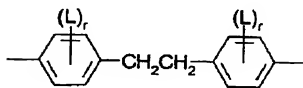


IIc

20

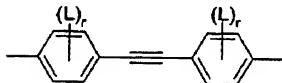


IIId



30

IIe

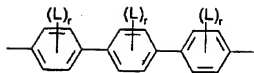


IIIf

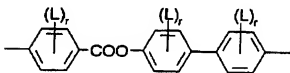
【 0 0 4 9 】

40

【化 1 7】

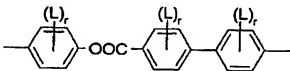


IIg

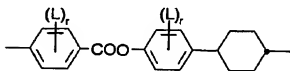


IIh

10

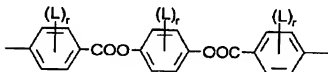


IIi

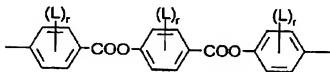


IIk

20

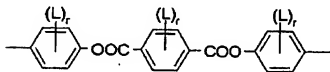


IIl

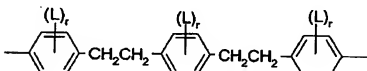


IIm

30

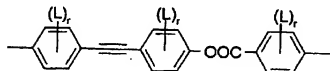


IIo



IIp

40



IIq

【 0 0 5 0 】

式中、Lおよびrは、前述の意味を有し、rは、好ましくは、0、1または2である。

50

【0051】

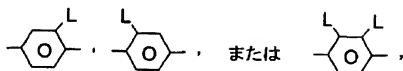
これらの好ましい式中の基

【化18】



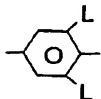
は、極めて好ましくは、

【化19】



さらに

【化20】



を示し、Lは、各々独立して、前に示した意味の1つを有する。

特に好ましいのは、従属式IId、IIg、IIh、IIi、IIkおよびIIo、特に従属式IIdおよびIIkである。

【0052】

Lは、好ましくは、

【化21】

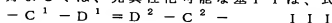
F, Cl, CN, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃,
 COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, OCF₃, OCHF₂ または OC₂F₅,
 特に F, Cl, CN, CH₃, C₂H₅, OCH₃, COCH₃, CF₃ または OCF₃,
 最も好ましくは F, Cl, CH₃, OCH₃ or OCF₃.

である。

式Iで表される化合物は、少なくとも1つの光異性化可能な基PIを含む。光異性化可能な基PIは、例えばJohn C. Coyle, 「有機光化学入門」 ("Introduction to Organo Photochemistry"), 1986, John Wiley and Sons, Chichester, UK中に開示されているように、この目的のために当業者に知られているすべての基であることができる。

【0053】

好ましくは、光異性化可能な基PIは、式III



III

式中、

D¹およびD²は、互いに独立して、CHもしくはNまたは、炭素環式もしくは複素環式5員環もしくは6員環中の飽和C原子であり、

C¹およびC²は、互いに独立して、縮合環を含むことでもできる、3~40個のC原子を

10

20

30

40

50

有する2価の脂肪族または芳香族炭素環式または複素環式基であり、 C^1 および D^1 または C^2 および D^2 はまた、一緒に、5員環または6員環炭素環または複素環を形成することができ、 C^1 はまた、単結合を示すことができる、
で表される。

【0054】

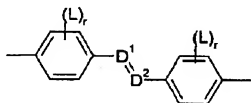
好ましくは、 C^1 および C^2 は、互いに独立して、式 I I において定義した A^1 の意味の1つを有し、そして D^1 および D^2 は、互いに独立して、CH または N である。さらに好ましいのは、 C^1 が単結合である化合物である。

極めて好ましくは、 D^1 および D^2 は、CH を示す。さらに好ましいのは、 D^1 および D^2 が N を示す化合物である。

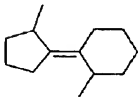
【0055】

特に好ましくは、PI は、以下の式

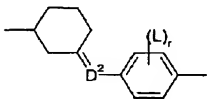
【化22】



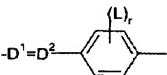
IIIa



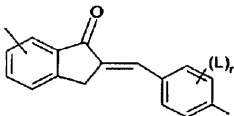
IIIb



IIIc



IIId



IIIe

式中、 D^1 および D^2 は、CH または N であり、L は、式 I I の意味を有し、そして r は、前に示した意味を有する、

10

20

30

40

50

から選択される。

【 0 0 5 6 】

特に好ましいのは、基 I I I d、特に D^1 および D^2 が CH であるものである。

特に好ましいのは、少なくとも1つ、好ましくは1つまたは2つの基-B-(S_p)_n-(M¹-Z¹)_i-(PI)_k-(Z²-M²)_j-Rを含み、ここで、Bが、-OCO-であり、nおよびiが、0であり、kが、1であり、PIが、式IIIdで表され、従って残った-B-(S_p)_n-(M¹-Z¹)_i-(PI)_k-が、ケイ皮酸塩基を形成する、式Iで表される化合物である。

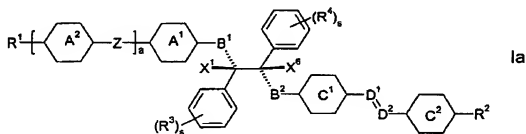
【 0 0 5 7 】

さらに好ましいのは、PIが、式IIIで表され、C¹および/またはC²が、式Iで表されるメソゲン性基である、式Iで表される化合物である。これらの化合物が、追加のメソゲン性基M¹またはM²を含む場合には、これらは、C¹および/またはC²と同一であるか、または異なることができる。

【 0 0 5 8 】

特に好ましいのは、以下の従属式

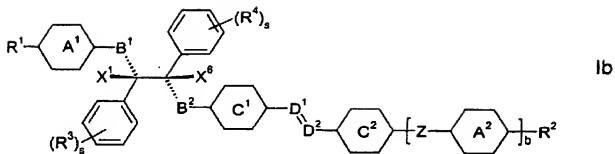
【化 2 3】



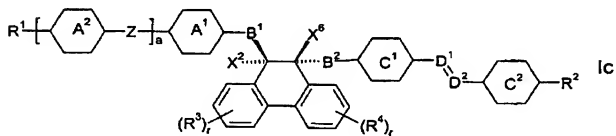
20

【 0 0 5 9 】

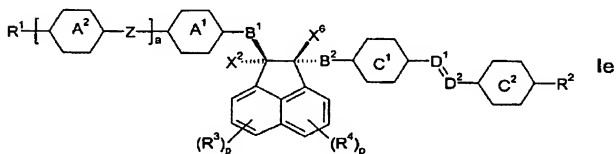
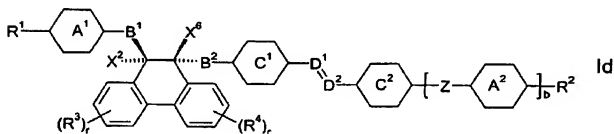
【化 2 4】



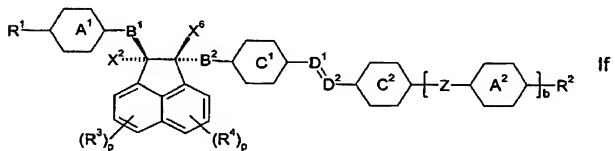
10



20

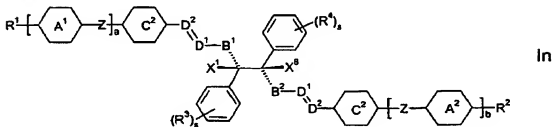
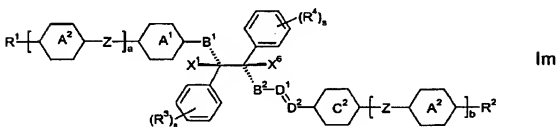
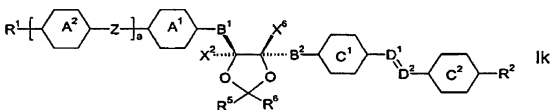
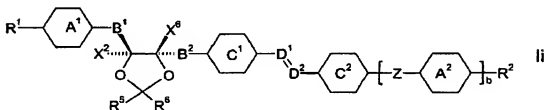
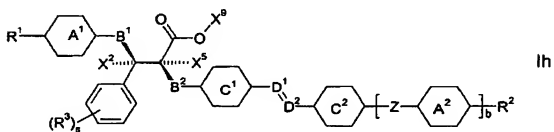
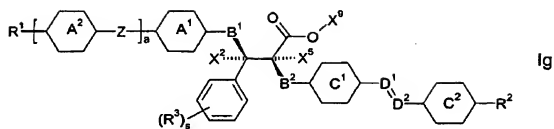


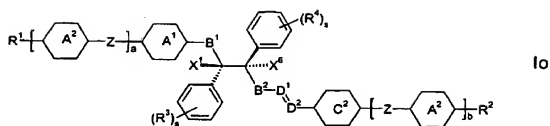
30



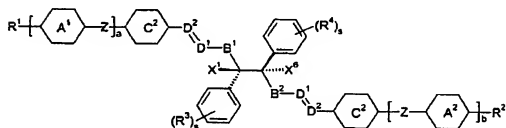
40

50

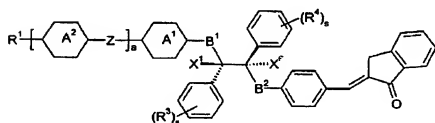




Io



Ip



Iq

【 0 0 6 2 】

式中、

【 化 2 7 】



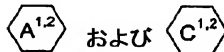
30

は、式 I I 中の A¹、² の意味の 1 つを有し、

【 化 2 8 】

は、式 I I I 中の C¹、² の意味の 1 つを有し、

【 化 2 9 】



40

は、好ましくは、式 I I の群 A) および B) から選択されており、

X¹、X²、X⁶、Z、D¹、D²、p、r および s は、前に示した意味の 1 つを有し、B¹ および B² は、互いに独立して、前に示した B の意味の 1 つを有し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ および R⁶ は、互いに独立して、前に示した R の意味の 1 つを有し、

【 0 0 6 3 】

50

X^9 は、1つまたは2つ以上の CH_2 基が、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ により置換されていることもでき、および、1個または2個以上のH原子が、FまたはClにより置換されていることもできる、1~25個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであり、あるいは、シクロアルキル、フェニル、ベンジルまたは、随意に、式Iにおいて定義した1つもしくは2つ以上の基RもしくはLで置換されている、25個までのC原子を有する縮合炭素環式もしくは複素環式脂肪族もしくは芳香族基を示し、あるいは $P-(Sp)_n-$ であり、

a は、0、1、2または3であり、

b は、0、1または2である、

で表される化合物である。

10

【0064】

特に好ましいのは、従属式 Ia ~ In で表される化合物であり、ここで、

$-A^1$ および A^2 は、前に定義した1~4個、好ましくは1個または2個の基Lで置換されていることもできるシクロヘキシルまたはフェニルであり、

$-Z$ は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または単結合であり、

$-C^1$ および C^2 は、前に定義した1~4個、好ましくは1個または2個の基Lで置換されていることもできるシクロヘキシルまたはフェニルであり、

$-D^1$ および D^2 は、CHであり、

$-X^1$ および X^2 は、Hであり、

$-B^1$ は、 COO であり、 B^2 は、 OCO であり、

20

【0065】

$-R^1$ および R^2 は、F、Cl、CN、1~10個のC原子を有するアルキルもしくはアルコキシまたは $P-(Sp)_n-$ であり、

$-R^1$ および R^2 の一方または両方は、 $P-(Sp)_n-$ を示し、

$-R^3$ および R^4 は、前に示したLの意味を有するか、または $P-(Sp)_n-$ を示し、好ましくは、F、Cl、CN、または1~3個のC原子を有する、随意にフッ素化されているアルキルもしくはアルコキシであり、

$-p$ 、 r および s は、各々、独立して、0、1または2であり、

$-R^5$ および R^6 は、1~4個のC原子を有するアルキルもしくはアルコキシであるか、または $P-(Sp)_n-$ を示し、好ましくは、メチル、エチルまたはプロピルであり、

30

【0066】

$-X^9$ は、1~12個のC原子を有する直鎖状、分枝状もしくは環式アルキルもしくはアルコキシ、または、随意に、前に定義した1個、2個もしくは3個の基Lで置換されているフェニルであり、

$-a$ は、0または1であり、

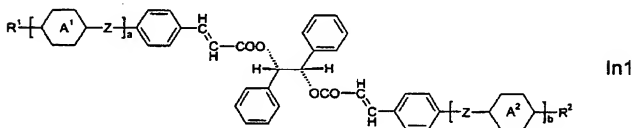
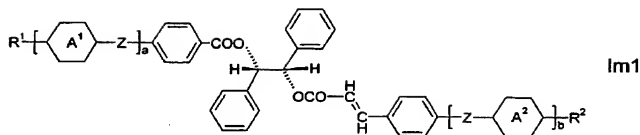
$-b$ は、1である。

【0067】

極めて好ましいのは、以下の従属式

【化30】

40



式中、 R^1 、 R^2 、 Z 、 A^1 、 A^2 、 a および b は、前に示した意味を有する、で表される化合物、特に a および b が0であり、 R^1 および R^2 がP-Spである化合物である。

【0068】

式IにおけるRが、アルキルまたはアルコキシ基である、即ちここで、末端 CH_2 基が、-O-により置換されている場合には、これは、直鎖状または分枝状であることができる。これは、好ましくは、直鎖状であり、2、3、4、5、6、7または8個の炭素原子を有し、従って、好ましくは、例えば、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシまたはオクトキシ、さらにメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシである。

【0069】

特に好ましいのは、1〜8個のC原子を有する直鎖状アルキルまたはアルコキシである。オキサルキル、即ち、1つの CH_2 基が-O-により置換されているものは、好ましくは、例えば、直鎖状2-オキサプロピル(=メトキシメチル)、2-(=エトキシメチル)もしくは3-オキサブチル(=2-メトキシエチル)、2-、3-もしくは4-オキサペンチル、2-、3-、4-もしくは5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-もしくは6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-もしくは7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-もしくは8-オキサノニルまたは2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-もしくは9-オキサデシルである。

【0070】

式IにおけるRは、極性または無極性基であることができる。極性基である場合には、これは、好ましくは、 CN 、 NO_2 、ハロゲン、 OCH_3 、 SCN 、 COR^8 、 $COOR^8$ または1〜4個のC原子を有するモノ、オリゴもしくはポリフッ素化アルキルもしくはアルコキシ基から選択されている。 R^8 は、1〜4個、好ましくは1〜3個のC原子を有する随意にフッ素化されているアルキルである。特に好ましい極性基は、 F 、 Cl 、 CN 、 NO_2 、 OCH_3 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 、 $COOCH_3$ 、 $COOC_2H_5$ 、 CF_3 、 C_2F_5 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ および OC_2F_5 、特に F 、 Cl 、 CN 、 OCH_3 および OCF_3 から選択されている。

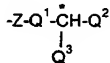
【0071】

無極性基である場合には、これは、好ましくは、15個までのC原子を有するアルキルまたは2〜15個のC原子を有するアルコキシである。

【0072】

式IにおけるRは、アキラルまたはキララな基であることができる。キララな基である場合には、これは、好ましくは、式IV：

【化31】



IV

式中、

Z^3 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ または単結合であり、

Q^1 は、1～9個のC原子を有するアルキレンもしくはアルキレンオキシ基または単結合であり、

Q^2 は、非置換であるか、ハロゲンまたはCNで単置換または多置換されていることができる、1～10個のC原子を有するアルキルまたはアルコキシ基であり、また、1つまたは2つ以上の隣接していない CH_2 基が、各々の場合において、互いに独立して、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ または $-\text{CO}-\text{S}-$ により、酸素原子が互いに直接結合しないように置換されていることも可能であり、

Q^3 は、ハロゲン、シアノ基または、 Q^2 とは異なる、1～4個のC原子を有するアルキルもしくはアルコキシ基である、により選択される。

【0073】

式IV中の Q^1 が、アルキレンオキシ基である場合には、O原子は、好ましくは、キララなC原子に隣接している。

好ましいキララな基は、2-アルキル、2-アルコキシ、2-メチルアルキル、2-メチルアルコキシ、2-フルオロアルキル、2-フルオロアルコキシ、2-(2-エチン)-アルキル、2-(2-エチン)-アルコキシ、1, 1, 1-トリフルオロ-2-アルキルおよび1, 1, 1-トリフルオロ-2-アルコキシである。

【0074】

特に好ましいキララな基は、例えば、2-ブチル(=1-メチルプロピル)、2-メチルブチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、特に2-メチルブチル、2-メチルブトキシ、2-メチルペントキシ、3-メチルペントキシ、2-エチルヘキソキシ、1-メチルヘキソキシ、2-オクチルオキシ、2-オキサ-3-メチルブチル、3-オキサ-4-メチルペンチル、4-メチルヘキシル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ノニル、2-デシル、2-ドデシル、6-メトキシオクトキシ、6-メチルオクトキシ、6-メチルオクタノイルオキシ、5-メチルヘプチルオキシカルボニル、2-メチルブチルオキシ、3-メチルバレロイルオキシ、4-メチルヘキサノイルオキシ、2-クロロプロピオニルオキシ、2-クロロ-3-メチルブチルオキシ、2-クロロ-4-メチルバレリルオキシ、2-クロロ-3-メチルバレリルオキシ、2-メチル-3-オキサペンチル、2-メチル-3-オキサヘキシル、1-メトキシプロピル-2-オキシ、1-エトキシプロピル-2-オキシ、1-プロポキシプロピル-2-オキシ、1-ブトキシプロピル-2-オキシ、2-フルオロオクチルオキシ、2-フルオロデシルオキシ、1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチルオキシ、1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチル、2-フルオロメチルオクチルオキシである。極めて好ましいのは、例えば、2-ヘキシル、2-オクチル、2-オクチルオキシ、1, 1, 1-トリフルオロ-2-ヘキシル、1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチルおよび1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチルオキシである。

10

20

30

40

50

【0075】

さらに、アキラルな分枝状基Rを含む、式Iで表される化合物は、例えば、結晶化に対する傾向の減少のために、重要である場合がある。このタイプの分枝状基は、一般的に、1つより多い鎖分枝を含まない。好ましいアキラルな分枝状基は、イソプロピル、イソブチル(=メチルプロピル)、イソペンチル(=3-メチルブチル)、イソプロポキシ、2-メチルプロポキシおよび3-メチルブトキシである。

【0076】

本発明の他の好ましい態様は、RがP-(Sp)_n-を示す、式Iで表される化合物に関する。

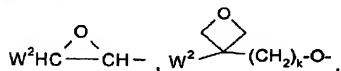
式IにおけるR⁰は、好ましくは、HまたはCH₃、特にHである。

10

【0077】

重合可能な基Pは、好ましくは、CH₂=CW¹-COO-

【化32】



CH₂=CW²-O-, CH₃-CH=CH-O-, HO-CW²W³-, HS-CW²W³-, HW²N-, HO-CW²W³-NH-, CH₂=CW¹-CO-NH-, CH₂=CH-(COO)_{k1}-Ph-(O)_{k2}-, Ph-CH=CH-, HOOC-, OCN-およびW⁴W⁵Si-から選択されており、W¹は、H、Cl、CN、フェニルまたは1~5個のC原子を有するアルキル、特にH、ClまたはCH₃であり、W²およびW³は、互いに独立して、Hまたは1~5個のC原子を有するアルキル、特にメチル、エチルまたはn-プロピルであり、W⁴、W⁵およびW⁶は、互いに独立して、Cl、1~5個のC原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、Phは、1,4-フェニレンであり、k₁およびk₂は、互いに独立して0または1である。

20

【0078】

Pは、特に好ましくは、アクリレート、メタクリレート、ビニル、ビニルオキシ、エポキシ、スチレンまたはプロペニルエーテル基、特にアクリレート、メタクリレート、ビニルまたはエポキシ基である。

30

【0079】

式Iにおけるスペーサー基Spとして、当業者にこの目的のために知られているすべての基を用いることができる。Spは、好ましくは、1~20個のC原子、特に1~12個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキレン基であり、ここで、さらに、1つまたは2つ以上の隣接していないCH₂基は、-O-, -S-, -NR⁰-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(ハロゲン)-, -CH(CN)-, -CH(OH)-, -(CF₂)_x-, -(CD₂)_x-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CH=CF-または-C=C-により置換されていることができ、xは、1~12の整数であり、ここで、1個または2個以上のH原子は、ハロゲン、CNまたはOHにより置換されていることができる。

40

【0080】

代表的なスペーサー基は、例えば、-(CH₂)_y-, -(CH₂CH₂O)_z-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-または-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-であり、yは、2~12の整数であり、zは、1~3の整数である。

【0081】

好ましいスペーサー基は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレン-チオエチ

50

レン、エチレン-N-メチルイミノエチレン、1-メチルアルキレン、エテニレン、プロベニレンおよびプテニレンである。

【0082】

特に好ましいのは、 Sp が、2～8個のC原子を有するアルキレンまたはアルキレン-オキシを示す、式Iで表される本発明の化合物である。直鎖状基が、特に好ましい。

【0083】

本発明の他の好ましい態様において、式Iで表される化合物は、式V：

【化33】



V

10

式中、

Q^1 および Q^3 は、式I Vに示した意味を有し、

Q^4 は、 Q^1 とは異なる、1～10個のC原子を有するアルキレンもしくはアルキレン-オキシ基または単結合である、

で表されるキラルな基である、少なくとも1つのスパーサー基 Sp を含む。

【0084】

式Vにおける Q^1 が、アルキレン-オキシ基である場合において、O原子は、好ましくは、キラルなC原子に隣接している。

本明細書を通して、ハロゲンは、好ましくはFまたはClである。

【0085】

本発明のキラルな化合物を、文献（例えば標準的な学術書、例えばHouben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* [有機化学の方法]、Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart）に記載されているように、正確には、知られており、前述の反応に好適な反応条件下で、それ自体知られている方法により、またはこれと同様にして合成することができる。また、それ自体知られているが、ここでは述べない変法を、ここで用いることができる。本発明の化合物を調製するためのさらなる方法を、例から採用することができる。

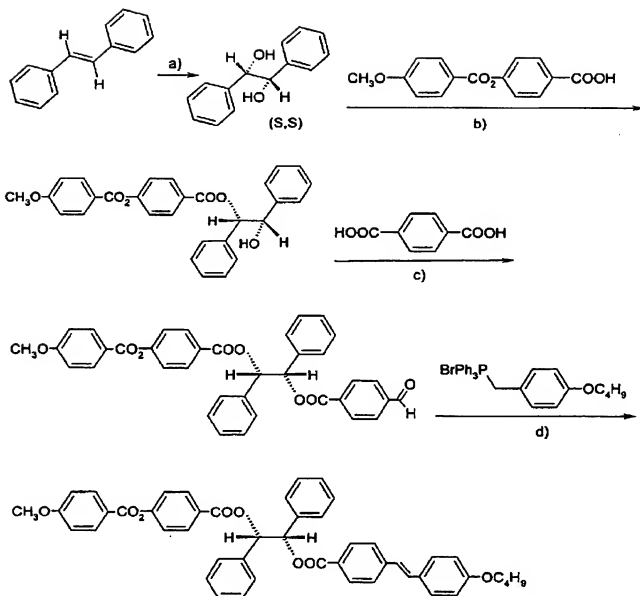
30

【0086】

特に、本発明の化合物を、以下の反応スキームにより、またはこれと同様にして、調製することができる。

スキーム1

【化34】



10

20

30

シスおよびトランス

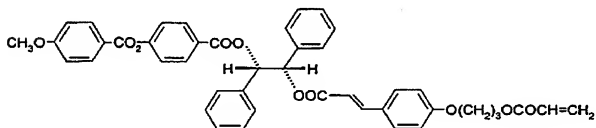
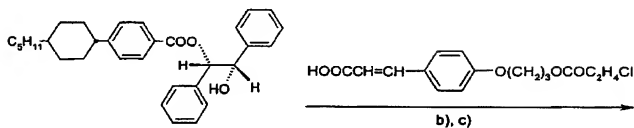
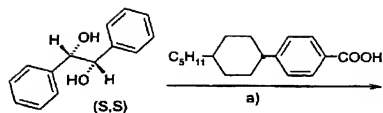
a) (DHQ)₂-PHAL、N-メチルモルホリンN-オキシド、t-ブタノール、オスミウム酸カリウム(VI)二水和物、室温；b) DCC、4-(ジメチルアミノ)-ピリジン、DCM、室温；c) DCC、4-(ジメチルアミノ)-ピリジン、DCM、室温；d) カリウムt-ブトキシド、THF、-5℃。

【0087】

スキーム2

【化35】

40

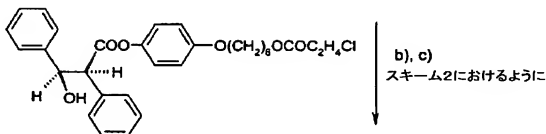
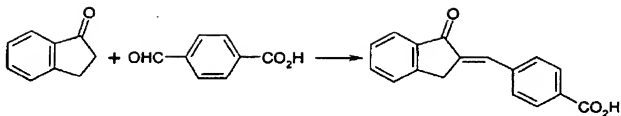


a) DCC、4-(ジメチルアミノ)-ピリジン、DCM、室温；b) DCC、4-(ジメチルアミノ)-ピリジン、DCM、室温；c) NEt_3 、 35°C 。

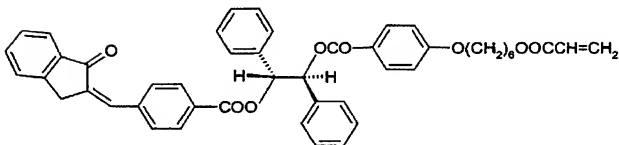
【0088】

スキーム3

【化36】



b), c)
スキーム2におけるように



【0089】

本発明のキラルな化合物を、液晶マトリックスのねじれた分子構造を示す液晶ディスプレイ、例えばマルチプレックスもしくはアクティブマトリックスアドレスリングを有するねじれ、もしくは超ねじれネマティックディスプレイのための液晶混合物において、またはキラルな液晶相を有する液晶混合物、例えば強誘電性またはコレステリックディスプレイのためのキラルなスメクティックもしくはキラルなネマティック（コレステリック）混合物を含むディスプレイにおいて、用いることができる。

【0090】

本発明の化合物、混合物およびポリマーは、特に、WO 92/19695、WO 93/23496、US 5,453,863またはUS 5,493,430に記載されているように、コレステリックディスプレイ、例えば表面安定化またはポリマー安定化コレステリック組織ディスプレイ（SSCT、PSCCT）、特に、例えばWO 98/57223に記載されているマルチドメイン液晶ディスプレイまたは例えばUS 5,668,614に記載されている多色コレステリックディスプレイのような可変ピッチを有する液晶デバイスに適する。

【0091】

前述の文献の開示全体を、本明細書中に、参照により導入する。

式Iで表される本発明の化合物はまた、光照射により色に変化する、フォトリソミック液晶媒体に用いるのに適する。

【0092】

従って、本発明の他の目的は、少なくとも1種の式Iで表されるキラルな化合物を含む、液晶混合物である。

本発明のさらに他の目的は、少なくとも1種の式Iで表されるキラルな化合物を含むコレステリック液晶媒体を含む、コレステリック液晶ディスプレイである。

【0093】

本発明の化合物の多くは、液晶ホスト混合物への良好な溶解性を特徴とし、混合物の相挙

10

20

30

40

50

動および電気光学的特性に顕著な影響を与えずに、液晶ホストにドーパントとして多量に加えることができる。これにより、低温での不所望な自発的結晶化が低減され、混合物の動作温度範囲を、拡大することができる。さらに、これらのキラルな化合物は、これらが、低いHTPを有する場合においてさえも、高度にねじれた液晶媒体の製造に用いることができる。その理由は、ドーパント濃度を増大させて、混合物特性に影響を与えずに、低いピッチ値（即ち高いねじれ）を得ることができるからである。従って、しばしば結晶化を回避するために加えられる、第2のドーパントの使用を、回避することができる。

【0094】

式Iで表される本発明のキラルな化合物の多くは、HTPの高い値を示す。高いねじれ、即ち低いピッチを有する液晶混合物を、これらの化合物をドーパントとして用いることにより製造することができるか、または、中程度のねじれを有する液晶混合物を、これらの本発明の化合物を、すでに極めて少ない量でドーパントとして用いることにより、達成することができる。

【0095】

前述のように、本発明の化合物は、さらに、これらが、液晶混合物の物理的特性に、わずかな程度影響するのみであるため、有利である。

【0096】

従って、式Iで表されるキラルな化合物を、例えば、液晶ディスプレイにおいて用いられる正の誘電異方性を有する液晶混合物に混合する際には、 $\Delta\epsilon$ は、わずかに減少するのみであり、液晶混合物の粘度は、わずかな程度増大するに過ぎない。これにより、従来のドーパントを含むディスプレイと比較した際に、ディスプレイの低い電圧および改善された切替時間が得られる。

【0097】

本発明の液晶混合物は、好ましくは、0、1〜30重量%、特に1〜25重量%および極めて特に好ましくは2〜15重量%の式Iで表されるキラルな化合物を含む。

本発明の液晶混合物は、好ましくは、1〜3種の式Iで表されるキラルな化合物を含む。

【0098】

本発明の好ましい態様において、液晶混合物は、2〜25種、好ましくは3〜15種の化合物からなり、この少なくとも1種は、式Iで表されるキラルな化合物である。他の化合物は、好ましくは、ネマトイックまたはネマトゲニック(nematogenic)物質、例えばアゾキシベンゼン、ベンジリデン-アニリン、ビフェニル、ターフェニル、安息香酸フェニルまたは安息香酸シクロヘキシル、シクロヘキサンカルボン酸のフェニルまたはシクロヘキシルエステル、シクロヘキシル安息香酸のフェニルまたはシクロヘキシルエステル、シクロヘキシルシクロヘキサンカルボン酸のフェニルまたはシクロヘキシルエステル、安息香酸、シクロヘキサンカルボン酸およびシクロヘキシルシクロヘキサンカルボン酸のシクロヘキシルフェニルエステル、フェニルシクロヘキサン、シクロヘキシルビフェニル、フェニルシクロヘキシルシクロヘキサン、シクロヘキシルシクロヘキサン、シクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキサン、シクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキサン、1,4-ビスシクロヘキシルベンゼン、4,4'-ビスシクロヘキシルシクロヘキシルビフェニル、フェニルまたはシクロヘキシルピリミジン、フェニルまたはシクロヘキシルピリジン、フェニルまたはシクロヘキシルビリダジン、フェニルまたはシクロヘキシルジオキサン、フェニルまたはシクロヘキシル-1,3-ジチア-1,2-ジフェニル-エタン、1,2-ジシクロヘキシルエタン、1-フェニル-2-シクロヘキシルエタン、1-シクロヘキシル-2-(4-フェニルシクロヘキシル)エタン、1-シクロヘキシル-2-ビフェニル-エタン、1-フェニル-2-シクロヘキシルフェニルエタン、随意にハロゲン化されたスチルベン、ベンジルフェニルエーテル、トラン、置換されたケイ皮酸および他の群のネマトイックまたはネマトゲニック物質の既知の群から選択された、低分子量液晶化合物である。これらの化合物における1,4-フェニレン基はまた、側方に一または二フッ素化されていてもよい。

【0099】

この好ましい態様の液晶混合物は、このタイプのアキラルな化合物に基づく。

10

20

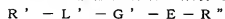
30

40

50

【0100】

これらの液晶混合物の成分として可能である、最も重要な化合物は、以下の式



式中、同一であるかまたは異なることができる L' および E は、各々の場合において、互いに独立して、 $-Phe-$ 、 $-Cyc-$ 、 $-Phe-Phe-$ 、 $-Phe-Cyc-$ 、 $-Cyc-Cyc-$ 、 $-Pyr-$ 、 $-Dio-$ 、 $-B-Phe-$ および $-B-Cyc-$ 並びにこれらの鏡像により形成される群からの2価の基であり、ここで、 Phe は、非置換またはフッ素置換1,4-フェニレンであり、 Cyc は、トランス-1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-シクロヘキセニレンであり、 Pyr は、ピリミジン-2,5-ジイルまたはピリジン-2,5-ジイルであり、 Dio は、1,3-ジオキササン-2,5-ジイルであり、および B は、2-(トランス-1,4-シクロヘキシル)エチル、ピリジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイルまたは1,3-ジオキササン-2,5-ジイルである、

により特徴づけることができる。

【0101】

これらの化合物における G' は、以下の2価の基 $-CH=CH-$ 、 $-N(O)N-$ 、 $-CH=CY-$ 、 $-CH=N(O)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH_2-S-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-COO-Phe-CO-O-$ または単結合から選択され、 Y は、ハロゲン、好ましくは塩素、または $-CN$ である。

【0102】

R' および R'' は、各々の場合において、互いに独立して、1~18個、好ましくは3~12個のC原子を有するアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルカノイルオキシ、アルコシカルボニルもしくはアルコシカルボニルオキシであり、あるいはまた、 R' および R'' の一方は、 F 、 CF_3 、 OCF_3 、 Cl 、 NCS または CN である。

【0103】

これらの化合物のほとんどにおいて、 R' および R'' は、各々の場合において、互いに独立して、種々の鎖の長さを有するアルキル、アルケニルまたはアルコキシであり、ここで、ネマティック媒体中のC原子の合計は、一般的に2~9、好ましくは2~7である。

【0104】

これらの化合物またはこの混合物の多くは、商業的に入手できる。これらの化合物のすべては、知られているか、または、文献（例えばHouben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有機化学の方法]、Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart）に記載されているように、正確には、知られており、前述の反応に好適な反応条件下で、それ自体知られている方法により調製することができる。また、それ自体知られているが、ここでは述べない変法を、ここで用いることができる。

【0105】

本発明の化合物の好ましい使用は、重合可能な液晶混合物、異方性ポリマーゲルおよび異方性ポリマーフィルム、特に、均一な平面状配向を有するらせん状にねじれた分子構造を示す、即ち、らせん軸が、フィルム、例えば配向したコレステリックフィルムの面に垂直に配向したポリマーフィルムの製造である。

【0106】

異方性ポリマーゲルおよびこれを含むディスプレイは、例えば、DE 195 04 224およびGB 2 279 659中に開示されている。

配向したコレステリックポリマーフィルムを、例えば、広帯域反射性偏光板、色フィルター、セキュリティマーキングとして、または液晶顔料の製造のために用いることができる。

【0107】

広帯域コレステリック反射性偏光板は、例えば、EP 0 606 940、WO 97/35219またはEP 0

10

20

30

40

50

982 605中に記載されている。色フィルターは、例えば、EP 0 720 041またはEP 0 685 74 9およびR. Maurer et al., SID 1990 Digest, 110-113中に記載されている。液晶顔料は、例えば、EP 0 601 483、WO 97/27251、WO 97/27252、WO 97/30136またはWO 99/11719中に記載されている。

【0108】

異方性ポリマーゲルまたは配向したポリマーフィルムの製造のために、液晶混合物は、少なくとも1種の重合可能な化合物、好ましくは重合可能なメソゲン性化合物を含まなければならない。

従って、本発明の他の目的は、少なくとも2種の化合物を含む重合可能な液晶混合物であり、この内少なくとも1種は、式Iで表されるキラルな化合物であり、この内少なくとも1種は、重合可能な化合物である。重合可能な化合物は、前述の少なくとも1種の式Iで表される化合物または追加の化合物であることができる。

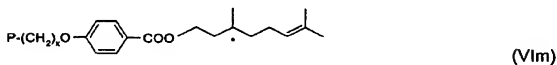
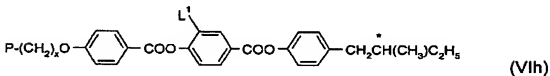
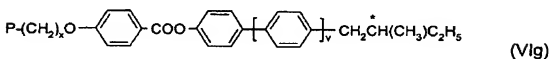
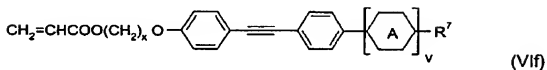
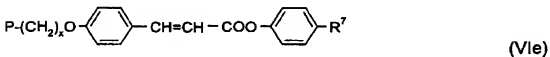
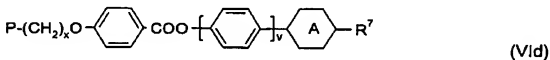
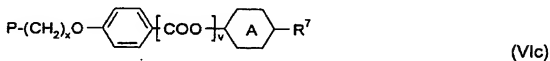
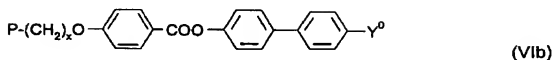
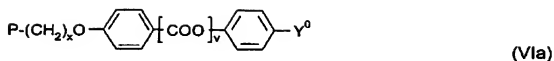
【0109】

重合可能な混合物の共成分として用いることができる、好適な重合可能なメソゲン性化合物の例は、例えば、WO 93/22397；EP 0,261,712；DE 195,04,224；WO 95/22586およびWO 97/00600に開示されている。しかし、これらの文献中に開示されている化合物は、本発明の範囲を限定するべきではない単なる例と見なされるべきである。好ましくは、重合可能な混合物は、1つの重合可能な官能基を有する少なくとも1種の重合可能なメソゲン性化合物および、2つまたは3つ以上の重合可能な官能基を有する少なくとも1種の重合可能なメソゲン性化合物を含む。

【0110】

特に有用な単反応性のキラルな、およびアキラルな重合可能なメソゲン性化合物の例を、以下の化合物のリスト中に示すが、これは、単に例示的と解釈するべきであり、いかなる方法によっても本発明を限定せず、代わりに本発明を説明することを意図する：

【化37】



式中、Pは、前に示した意味の1つを有し、xは、1～12の整数であり、Aは、1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンであり、vは、0または1であり、Y⁰は

10

20

30

40

50

、極性基であり、 R^7 は、無極性アルキルまたはアルコキシ基であり、 Ter は、テルペノイド基、例えばメンチルであり、 $Chol$ は、コレステリル基であり、 L^1 および L^2 は、各々独立して、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 OH 、 NO_2 または、1～7個のC原子を有する、随意にハロゲン化されているアルキル、アルコキシもしくはカルボニル基である。

【0111】

極性基 Y^0 は、好ましくは、 CN 、 NO_2 、ハロゲン、 OCH_3 、 OCN 、 SCN 、 CO 、 R^8 、 $COOR^8$ または、1～4個のC原子を有するモノ、オリゴもしくはポリフッ素化されているアルキルもしくはアルコキシ基である。 R^8 は、1～4個、好ましくは1～3個のC原子を有する、随意にフッ素化されたアルキルである。特に好ましくは、極性基 Y^0 は、 F 、 Cl 、 CN 、 NO_2 、 OCH_3 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 、 $COOCH_3$ 、 $COOC_2H_5$ 、 CF_3 、 C_2F_5 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ および OC_2F_5 、特に F 、 Cl 、 CN 、 OCH_3 および OCF_3 から選択されている。

10

【0112】

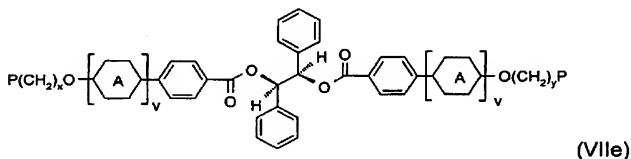
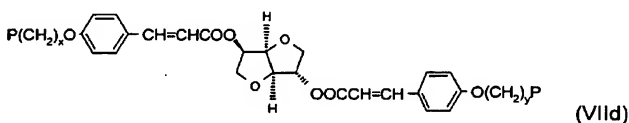
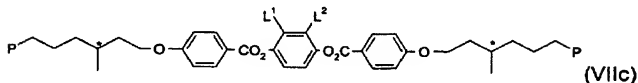
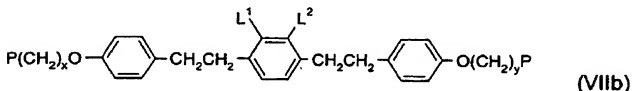
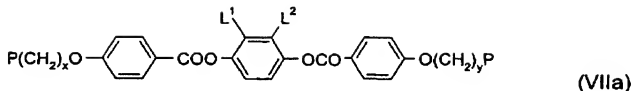
無極性基 R^7 は、好ましくは、1個もしくは2個以上、好ましくは1～15個のC原子を有するアルキル基、または2個もしくは3個以上、好ましくは2～15個のC原子を有するアルコキシ基である。

【0113】

有用な二反応性のキラルな、およびアキラルな重合可能なメソゲン性化合物の例を、以下の化合物のリスト中に示すが、これは、単に例示的と解釈するべきであり、いかなる方法によっても本発明を限定せず、代わりに本発明を説明することを意図する。

20

【化38】



式中、P、x、A、 L^1 および L^2 は、前に示した意味の1つを有し、およびyは、1～12の整数であり、xと同一であるか、またはxとは異なる。

【0114】

前記の式V I およびV I I で表される一官能性および二官能性の重合可能なメソゲン性化合物は、それ自体知られており、前に引用した文献および、例えば有機化学の標準的な学術書、例えばHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart中に記載されている方法により、製造することができる。

【0115】

本発明の好ましい態様において、重合可能な液晶混合物は、少なくとも1種の式Iで表される本発明のキラルな化合物、少なくとも1種の式V I a～V I mで表される一官能性化合物および式V I I a～V I I eで表される少なくとも1種の二官能性の重合可能な化合物を含む。

他の好ましい態様において、重合可能な液晶混合物は、少なくとも1種の本発明のキラルな化合物および少なくとも2種の式V I a～V I mで表される一官能性化合物を含む。

【0116】

本発明の他の目的は、少なくとも1種の式Iで表されるキラルな化合物および、好ましくは式V Ia～V ImおよびV I Ia～V I I eから選択された少なくとも1種の重合可能なメソゲン性化合物および／または、少なくとも1種の式Iで表される重合可能なキラルな化合物を含む液晶混合物を(共)重合させることにより得られる、配向したキラルな液晶相を有する異方性ポリマーフィルムである。

【0117】

重合可能な混合物からの、ねじれた構造を有する異方性ポリマーフィルムの製造は、一般的に、例えば、D. J. Broer, et al., Angew. Makromol. Chem. 183, (1990), 45-66中に記載されている。コレステリックな重合可能な混合物を、基板上に被覆し、均一な平面状配向に整列させ、熱または化学線に暴露することにより、インサイチュ(in situ)で重合させ、これにより、均一な整列を固定させる。整列および硬化を、重合可能な混合物のキラルな液晶相において実施する。

【0118】

化学線は、光、例えばUV光、IR光もしくは可視光線での照射、X線もしくはガンマ線での照射または高エネルギー粒子、例えばイオンもしくは電子での照射を意味する。化学線のための源として、例えば単一のUVランプまたはUVランプのセットを用いることができる。他の可能な化学線源は、レーザー、例えばUVレーザー、IRレーザーまたは可視レーザーである。

【0119】

例えば、UV光により光重合させる際には、UV照射下で分解されて、重合反応を開始する遊離基またはイオンを生成する光開始剤を用いることができる。また、例えばビニルおよびエポキシド反応性基を有する反応性メソゲンを硬化させる際には、遊離基の代わりに陽イオンで光硬化する陽イオン性光開始剤を用いることも可能である。ラジカル重合のための光開始剤として、例えば、商業的に入手できるイルガキュア(Irgacure)651、イルガキュア184、ダロキュア(Darocure)1173またはダロキュア4205(すべてCiba Geigy AGから)を用いることができ、一方陽イオン性光重合の場合には、商業的に入手できるUVI6974(Union Carbide)を用いることができる。好ましくは、式Iで表される重合可能なキラルな化合物および／または式V IおよびV I Iで表される重合可能なメソゲン性化合物を含む、重合可能な液晶混合物は、さらに、0.01～10重量%、特に0.05～8重量%、極めて好ましくは0.1～5重量%の光開始剤、特に好ましくはUV光開始剤を含む。

【0120】

好ましくは、重合は、不活性ガス雰囲気下で、好ましくは窒素雰囲気下で実施する。

【0121】

基板として、例えば、ガラスまたは石英シートおよびプラスチックフィルムまたはシートを用いることができる。また、第2の基板を、被覆した混合物の最上部に、重合前、重合中および／または重合後に配置することも可能である。基板は、重合後に取り外すかまたは取り外さないことができる。化学線による硬化の場合においては、2枚の基板を用いる際には、少なくとも1枚の基板は、重合のために用いられる化学線について、透過性でなければならない。等方性または複屈折性基板を用いることができる。基板を、重合したフィルムから、重合後に取り外さない場合は、好ましくは、等方性基板を用いる。好ましくは、少なくとも1枚の基板は、プラスチック基板、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリカーボネート(PC)またはトリアセチルセルロース(TAC)、特に好ましくはPETフィルムまたはTACフィルムである。複屈折性基板として、例えば、一軸方向に伸長したプラスチックフィルムを用いることができる。例えば、PETフィルムは、ICI Corp.から、商品名メリネックス(Melindex)の下で商業的に入手できる。

【0122】

重合可能な混合物は、好ましくは、基板上に、または基板間に、薄層として被覆し、その

10

20

30

40

50

キラルな中間相、例えばコレステリックまたはキラルスメクティック相に整列させて、平面状配向を与え、即ちここで、分子らせんの軸は、層を横断して延在する。平面状配向を、例えば、混合物を、例えばドクターブレードにより剪断することにより、達成することができる。また、整列層、例えばラビングしたポリイミドまたはスパックリングしたSiO₂の層を、基板の少なくとも1枚の最上部に設けることも可能である。あるいはまた、第2の基板を、被覆した材料の最上部に配置する。この場合において、2枚の基板を一緒に配置することにより生じる剪断は、良好な整列を生じるのに十分である。また、電場または磁場を、被覆した混合物に適用することも可能である。

【0123】

いくつかの場合において、第2の基板を設けて、重合可能な混合物の整列を補助するのみならず、重合を阻害し得る酸素を排除することが有利である。あるいはまた、硬化は、不活性ガスの雰囲気下で実施することができる。しかし、空気中での硬化もまた、好適な光開始剤および高いランプ出力を用いて可能である。陽イオン系光開始剤を用いる際には、酸素排除は、ほとんどの場合必要ではないが、水を排除しなければならない。

【0124】

異方性ポリマーフィルム製造のための本発明の重合可能な液晶混合物は、好ましくは、0.1〜35重量%、特に0.5〜15重量%および極めて特に好ましくは0.5〜5重量%の、式Iで表される1種または2種以上の重合可能なキラルな化合物を含む。1〜3種の式Iで表されるキラルな化合物を含む、重合可能な液晶混合物が、好ましい。

【0125】

本発明の重合可能な液晶混合物は、さらに、1種または2種以上の他の好適な成分、例えば触媒、増感剤、安定剤、阻害剤、同時反応モノマー、界面活性化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、疎水剤(hydrophobing agent)、接着剤、流動改善剤、泡消し剤、脱気剤、希釈剤、反応性希釈剤、補助剤、着色剤、染料または顔料を含むことができる。

【0126】

好ましくは、本発明の重合可能な混合物は、例えば組成物の貯蔵中の不所望な自発的重合を防止するために用いられる安定剤を含む。安定剤として、原則的に、この目的のために当業者に知られているすべての化合物を用いることができる。これらの化合物は、多くの種類が商業的に入手できる。安定剤についての代表的な例は、4-エトキシフェノールまたはブチル化ヒドロキシルルエン(BHT)である。

【0127】

また、ポリマーの架橋を増大させるために、2つまたは3つ以上の重合可能な官能基を有する非メソゲン性化合物を、好ましくは20重量%までの量で、多官能性のメソゲン性の重合可能な化合物の代わりに、またはこれに加えて、重合可能な混合物に加えることも可能である。二官能性非メソゲン性モノマーについての代表例は、1〜20個のC原子を有するアルキル基を有するアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートである。2つより多い重合可能な基を有する非メソゲン性モノマーについての代表例は、トリメチルプロパントリメタクリレートまたはペンタエリスリトールテトラアクリレートである。

【0128】

1つのみの重合可能な官能基を有する化合物を含む本発明の組成物の重合により、線状ポリマーが得られ、一方1つより多い重合可能な官能基を有する化合物の存在下で、架橋したポリマーが得られる。

異方性ポリマーゲルの製造のために、液晶混合物を、前記したようにインサイチュで重合させることができるが、この場合において、重合可能な混合物の整列は、常には必要ではない。

【0129】

式Iで表される化合物中の光異性化可能な基の存在により、本発明の化合物および液晶混合物のキラリティーを、光照射により変化させることができる。光照射は、例えば、UV光または他の高エネルギー源、例えばレーザーによる照射を用いて達成することができる。

10

20

30

40

50

【0130】

式1で表される光異性化可能な化合物は、特に、平面状整列を有するコレステリックフィルムまたは層の製造に適する。このような層またはフィルムは、入射光の、コレステリック材料のらせん的にねじれた構造との相互作用により生じた、円偏光した可視光線の選択的反射を示す。反射中心波長 λ は、等式(2)

$$\lambda = n \cdot p \quad (2)$$

により、コレステリック材料のピッチ p および平均屈折率 n に依存する。

【0131】

反射された波長帯のバンド幅 $\Delta\lambda$ は、等式(3)

$$\Delta\lambda = \Delta n \cdot p \quad (3)$$

により、コレステリック材料のピッチおよび複屈折 Δn に依存する。

【0132】

本発明の化合物および混合物を用いて、例えば、光学的特性、例えば反射波長 λ および反射バンド幅 $\Delta\lambda$ を、容易に変化させることができる、反射性コレステリックフィルムを製造することができる。例えば、異なる反射波長 λ の領域を含む水平パターンを有するコレステリック反射フィルムまたは、反射された波長バンドの広いバンド幅 $\Delta\lambda$ を有する広帯域反射フィルムを、製造することができる。このようなフィルムの製造は、例えば、WO 00/34808およびP. van de Witte et al., J. Mater. Chem. 9 (1999), 2087-2094中に記載されており、この開示全体を、本明細書中に参照により組み込む。また、パターン化されたコレステリックフィルムおよび広帯域反射フィルムの製造を、以下に例示的に記載する。

【0133】

可変の波長を有するコレステリックフィルムを、例えば、以下のようにして製造することができる：

【0134】

式1で表される本発明のキラルな光異性化可能な化合物を含む、コレステリックな重合可能な混合物の薄層を、前に記載したように、基板上にコートし、平面状配向に整列させる。被覆され、整列した層は、前述の等式(2)により、らせんピッチ p に依存する波長 λ の選択的反射を示す。被覆された層が、好適な波長の光照射に暴露される場合には、式1で表される化合物の1または2以上の光異性化可能な基は、異性化する。例えば、式1で表される化合物が、式II Iaで表される光異性化可能な基PIを含み、ここで、D¹およびDがCH(スチルベン基)、である場合においてスチルベン基は、照射の波長を、これにより300~400 nmに選択した場合には、E-Z異性化を受ける。これにより、光異性化可能な化合物のHTPのシフトが生じ、前述の等式(1)に従って、らせんピッチ p および従って層の反射波長 λ の変化が生じる。異性化の程度および λ のシフトを、例えば照射時間および/または照射線量を変化させることにより、制御することができる。次に、層の構造を、インサイチュ重合により固定する。

【0135】

層の一部のみが、光照射に暴露される場合には、らせんピッチおよび反射波長は、暴露された部分においてのみ変化するが、暴露されていない部分においては不変のままである。このことを、例えば、被覆された層の最上部に設けられた光マスクを通しての光照射により、達成することができる。その後、コレステリック構造を、これらの部分において固定し、ここで、ピッチは、重合、例えば光マスクを通してのインサイチュ重合により変化した。次に、光異性化および(光)重合の前述の工程を、被覆された層の事前に暴露されていない部分について、異なる条件、例えば異なる照射時間および/または照射線量の下で繰り返す場合には、種々の反射波長を示す種々の領域を有する、パターン化されたコレステリックフィルムが得られる。このようなパターン化されたフィルムは、例えば、光学的または電気光学的装置、例えば液晶ディスプレイまたはプロジェクターにおいて色フィルターとして用いるのに適する。また、これらを、セキュリティマーキングのために用い

10

20

30

40

50

て、例えば、クレジットカード、パスポート、紙幣または他の有価証券を識別するかまたは偽造を防止することができる。

【0136】

広帯域反射性コレステリックフィルムを、例えば、以下のようにして製造することができる：

【0137】

式1で表される光異性化可能な化合物を含む平面状配向を有するコレステリック混合物の層は、さらに、異性化可能な化合物が光異性化を示す波長において吸収最大を有する染料を含む。例えば、混合物は、UV範囲の波長において異性化を示す異性化可能な化合物を、UV染料と共に含むことができる。この混合物を、前に記載したようにUV照射に暴露する場合、染料は、層の厚さを通して、UV光強度における勾配を形成する。この結果、異性化は、層の最上部において、底部におけるよりも迅速であり、ピッチ勾配が形成され、反射された波長バンドの拡大がもたらされる。ピッチ勾配および反射バンド幅を、例えば、フィルムの厚さ、照射時間、照射量および/またはUV染料および光異性化可能な化合物の濃度を変化させることにより、制御することができる。コレステリック混合物が、1種または2種以上の重合可能な成分を含む場合には、フィルムの構造を、インサイチュ重合により固定することができる。

【0138】

前の記載から、当業者は、本発明の本質的な特徴を容易に確認することができ、本発明の精神および範囲から逸脱せずに、本発明の種々の変更および修正を実施して、本発明を、

さらなる労作を伴わずに、当業者は、前記の記載を用いて、本発明を最も完全な程度に用いることができると考えられる。従って、以下の例は、単に例示的であり、いかなる方法によっても開示の残りを限定するものではないと解釈すべきである。

【0139】

前記において、および以下の例において、他に示さなければ、すべての温度は、未補正の摂氏度で示し、すべての部およびパーセンテージは、重量によるものである。

液晶ホスト中のキラルな化合物のらせんねじれ力HTPの値は、等式 $HTP = (p * c)^{-1}$ により、 μm^{-1} で示され、式中、pは、分子らせんのピッチであり、 μm で示され、cは、相対値で示されるホスト中のキラルな化合物の重量濃度である（従って、例えば、1重量%の濃度は、0.01のcの値に相当する）。

【0140】

他に示さない限り、例のHTP値は、商業的に入手できる液晶ホスト混合物MLC-6260 (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)中で、1%の濃度および20℃の温度において決定した。

以下の略語を用いて、化合物の液晶相挙動を説明する：C＝結晶；N＝ネマティック；S＝スメクティック；N*、Ch＝キラルネマティックまたはコレステリック；I＝アイソトロピック。これらの記号の間の数字は、摂氏度での相転移温度を示す。さらに、mpは、融点であり、Δnは、589nmおよび20℃における複屈折であり、Δεは、20℃における誘電異方性である。化学式中のC*は、キラルなC原子を示す。DCMは、ジクロロメタンである。

【0141】

「慣用の精製操作」は、以下のことを意味する：所要に応じて水を加え、混合物を、塩化メチレン、ジエチルエーテルまたはトルエンで抽出し、相を分離し、有機相を乾燥し、蒸発により濃縮し、生成物を、結晶化および/またはクロマトグラフィーにより精製する。

【0142】

例

例1

化合物(1)を、以下に記載するように製造した。

【化39】

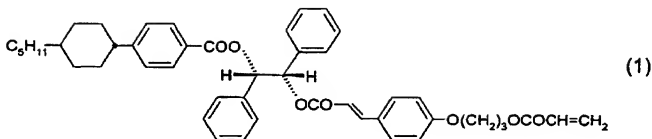
10

20

30

40

50



【 0 1 4 3 】

4- (4-ペンチル-シクロヘキシル) -安息香酸 2-ヒドロキシ-1, 2-ジフェニル-エチルエステル (1a)

ジャケット付フラスコ (1 L) に、4- (4-ベンチル-シクロヘキシル) -安息香酸 (6.31 g, 23 mmol), S, S-1, 2-ジフェニル-エタン-1, 2-ジオール (5.00 g, 23 mmol), 4- (ジメチルアミノ) -ピリジン (0.24 g, 2 mmol) および N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (5.16 g, 25 mmol) を加え、続いて、ジクロロメタン (50 mL) を加え、混合物を、常温で一晩かきまぜた。次に、固形物を濾過し、有機層を、ブライン (2 × 25 mL) で洗浄し、乾燥し (MgSO₄)、溶媒を、真空中で除去した。カラムクロマトグラフィー (シリカ上、溶離剤として CH₂Cl₂) により、4- (4-ベンチル-シクロヘキシル) -安息香酸 2-ヒドロキシ-1, 2-ジフェニル-エチルエステル (1a) (6.20 g, 13 mmol, 57%) が得られ、構造を ¹H-, ¹³C-, GC-MS および IR により確認した。

【 0 1 4 4 】

4- (4-ペンチル-シクロヘキシル) -安息香酸 2- { (E) -3- [4- (6-アクリロイルオキシ-プロピルオキシ) -フェニル] -アラノイルオキシ} -1, 2-ジフェニル-エチルエステル (1)

丸底フラスコに、エステル(1a)(3.00g、6mmol)、(E)-3-{4-[6-(3-クロロプロパノイルオキシ)-プロピルオキシ]-フェニル}-アクリル酸(2.13g、8mmol)、4-(ジメチルアミノ)-ピリジン(0.12g、1mmol)およびN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(1.44g、7mmol)を加え、続いて、ジクロロメタン(100mL)を加え、混合物を、常温で42時間かきまぜた。次に、トリエチルアミン(1.25mL、9mmol)を加え、混合物を、35℃で一晩かきまぜ、その後、混合物を濾過し、ブライン(3×30mL)で洗浄し、乾燥し(MgSO₄)、溶媒を、真空中で除去した。カラムクロマトグラフィー(シリカ上、溶離剤として酢酸エチルおよび40~60ガソリン1:9)により、4-(4-ベンチルシクロヘキシル)-安息香酸2-(E)-3-[4-(6-アクリロイルオキシプロピルオキシ)-フェニル]-アラノイルオキシ-1,2-ジフェニルエチルエステル(1)(2.0g、3mmol、43%)が得られ、構造を、¹H、¹³C、GC-M SおよびIRにより確認した。

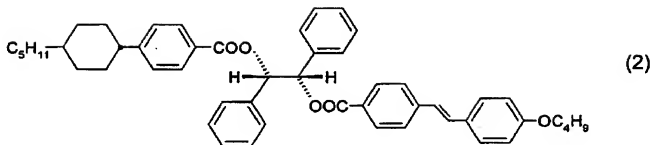
$$m, p = 72^{\circ}\text{C}, \text{HTP} = 43.$$

【 0 1 4 5 】

例 2 ~ 9

化合物(2)を、以下に記載するように製造した。

【化 40】



【0146】

4-(4-ベンチル-シクロヘキシル)-安息香酸 2-(4-ホルミル-安息香酸)-1, 2-ジフェニル-エチルエステル (2a)

丸底フラスコに、例1のエステル(1a)(5.00g、11mmol)、4-ホルミル-安息香酸(1.65g、11mmol)、4-(ジメチルアミノ)-ピリジン(0.12g、1mmol)およびN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(2.27g、11mmol)を加え、続いて、ジクロロメタン(50mL)を加え、混合物を、35℃で一晩かきまぜた。次に、反応混合物を濾過し、水(2×25mL)で洗浄し、乾燥し(MgSO₄)、溶媒を、真空中で除去した。カラムクロマトグラフィー(シリカ上、溶離剤としてCH₂Cl₂)により、4-(4-ベンチル-シクロヘキシル)-安息香酸 2-(4-ホルミル-安息香酸)-1, 2-ジフェニル-エチルエステル(2a)(2.0g、3mmol、43%)が得られ、構造を、¹H、¹³C、GC-MSおよびIRにより確認した。

【0147】

4-(4-ベンチル-シクロヘキシル)-安息香酸 2-(4-[(E)-2-(4-ブトキシフェニル)-ビニル]-安息香酸)-1, 2-ジフェニル-エチルエステル (2)

(4-n-ブトキシベンジル)トリフェニルホスホニウムブロミド(3.54g、7mmol)を、ジャケッ付容器(1L)に加え、テトラヒドロフラン(200mL)に溶解し、5℃に冷却した。次に、カリウムt-ブトキシド(0.90g、8mmol)を加え、混合物を、30分間かきまぜ、その後エステル(2a)(4.00g、7mmol)を加え、さらに30分間かきまぜ、その後温度をゆっくりと25℃に上昇させ、一晩かきまぜた。次に、反応混合物を、ブライン(2×50mL)で洗浄し、有機層を乾燥し(MgSO₄)、溶媒を、真空中で除去した。カラムクロマトグラフィー(シリカ上、一回目は溶離剤としてCH₂Cl₂、二回目は溶離剤として酢酸エチルおよびガソリン(40~60)1:9)の後に、4-(4-ベンチル-シクロヘキシル)-安息香酸 2-(4-[(E)-2-(4-ブトキシフェニル)-ビニル]-安息香酸)-1, 2-ジフェニル-エチルエステル(2)が、シス異性体(0.80g、1mmol、15%)およびトランス異性体(1.00g、1mmol、19%)の両方として単離された。構造を、¹H、¹³C、GC-MSおよびIRにより確認した。

シス異性体: m.p. = 96℃, HTP = 13

トランス異性体: m.p. = 130℃, HTP = 33。

【0148】

nが3または6である、以下の化合物を、同様にして製造した。

【化41】

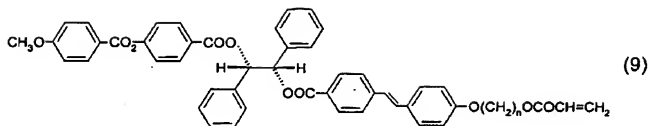
10

20

30

40

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_5\text{H}_{11} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COO} \text{---} \text{C}^* \text{---} \text{C}^* \text{---} \text{OOC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH=CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{O} \text{---} \text{COCH=CH}_2 \\
 | \quad | \\
 \text{H} \quad \text{Ph}
 \end{array} \quad (3)$$



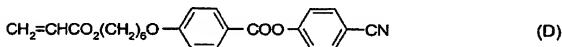
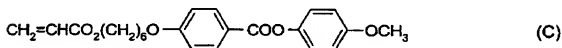
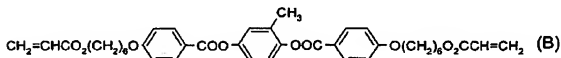
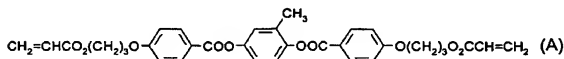
【 0 1 5 0 】

例 1 0 - ポリマーフィルムの製造

以下のものを含む重合可能な混合物 M を配合した。

化合物 A	5 1 . 7 0 %
化合物 B	1 2 . 9 5 %
化合物 C	2 3 . 7 0 %
化合物 D	9 . 3 0 %
F X 1 3	1 . 1 6 %
T P O	1 . 1 6 %
4 - メトキシフェノール	0 . 0 3 %

【 化 4 3 】



【 0 1 5 1 】

化合物 (A)、(B)、(C) および (D) は、D. J. Broer et al., Makromol. Chem. 190, 3201-3215 (1989) 中に記載されている方法により、またはこれと同様にして製造することができる。F X 1 3 (登録商標) は、3M Corp. から商業的に入手できる、パーフルオロアルキル基を有する重合可能な非イオン界面活性剤である。T P O (2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、商品名ルシリン (Lucirin) (登録商標) T P O) は、商業的に入手できる光開始剤である (BASF AG から)。

【 0 1 5 2 】

混合物 M を、キシレン中に溶解して、5 0 % の全固形分の濃度を有する溶液 S 1 を得た。0 . 0 3 9 5 g の例 1 の化合物 (1) を、0 . 9 5 6 6 g の溶液 S 1 に加えて、溶液 S 2 が得られ、(1) の濃度は、全固形分の 7 . 9 4 % であった。

【 0 1 5 3 】

溶液 S 2 の薄膜を、基板上にコートし、種々の時間にわたり、中圧 Hg ランプからの 3.8 mW/cm^{-2} の放射を用いて、空气中で異性化した。異性化の直後に、各々のフィルムを、同一の中圧 Hg ランプからの約 1.5 mW/cm^{-2} の放射を用いて、 N_2 雰囲気中で重合させた。このようにして、以下のポリマーフィルムが得られた。

【表 1】

試料	P1	P2	P3	P4	P5
異性化時間 (s)	0	0.5	1	2	3

10

【0154】

ポリマーフィルム P 1 ～ P 5 の反射スペクトルを、図 1 に示す。反射中心波長が、異性化時間が增大すると共に、一層高い値の方向にシフトすることが明らかである。図 2 は、フィルム P 1 ～ P 5 の反射中心波長に対する異性化時間を示す。

【0155】

前述の例を、本発明の一般的または特定の記載した反応体および／または動作条件を、前述の例中で用いたもので置き換えることにより、同様の成功で繰り返すことができる。前述の記載から、当業者は、本発明の本質的な特徴を容易に確認することができ、本発明の精神および範囲から逸脱せずに、本発明の種々の変更および修正を実施して、本発明を、種々の条件および使用に適合させることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0156】

【図 1】種々の時間にわたる光異性化の後に、本発明の光異性化可能な化合物を含む混合物を重合することにより製造された、例 10 におけるポリマーフィルム P 1 ～ P 5 の反射スペクトルを示す図である。

【図 2】フィルム P 1 ～ P 5 の反射中心波長に対する光異性化時間を示す図である。

【 図 1 】

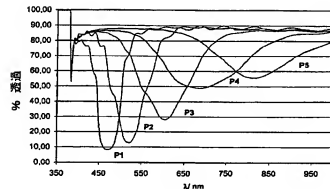


図 1

【 図 2 】

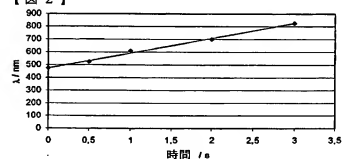


図 2

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
23 May 2005 (23.05.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/40614 A1(51) International Patent Classification¹
C09K 19/58GREENFIELD, Simon (USGB); 192 Remphouse Road,
Widmore, Dorset BH21 1ST (GB).

(11) International Application Number: PCT/GB01/0944

(74) Common Representative: MERCK PATENT GMBH,
Frankfurt Str. 350, 64293 Darmstadt (DE).(12) International Filing Date
21 September 2001 (21.09.2001)(81) Designated States (national): AB, AG, AI, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DO, EC, EE, EG, FI, FR, GB, GR, GU, HK,
HN, HU, IL, IN, JP, KR, KZ, LG, LT, LU, LV, MA, MD, ME, MK, MX, MY, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, SV, TH, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VE, VN, YU, ZA,
ZW.

(13) Filing Language: English

English

(14) Publication Language: English

English

(15) Priority Data
0013061.8

20 November 2000 (20.11.2000) TP

(71) Applicant (for all designated States except US): MERCK
PATENT GMBH (DEGB); Frankfurter Str. 350, 64293
Darmstadt (DE).(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GB, GM,
KG, LS, MW, NG, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW). European
patent (AM, AZ, BY, EG, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IT, LT, LU, MC, NL, PT, SI, TR). OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD,
TG, TN).(72) Inventors and
Inventor/Applicants (for US only): VAUGHAN-
SPICER, John (GBGB); 51 Marlborough Way, Nuth
Boddlesea, Southwem, Dorset DT24 9NS (GB);
DUNN, Christopher (GBGB); Flat 4, Kingsfisher Court,
Hagfield Road, Southwem, Dorset DT24 9JY (GB);
HARRISON, Richard (GBGB); 4 Island Close,
Four Oak, Ilchester, Somerset BA34 7TF (GB); HALL-
SALL, Ian (GBGB); 8 Hulse Close, Poole, Hampshire
BH14 4LS (GB); JENNINGS, Peter (GBGB);
1 Hinton Close, Poole, Hampshire BH14
1LT (GB); NAY, Aileen (GBGB); 10 Hudson Way,
Curla Malton, Wiltshire, Dorset BH21 3XZ (GB).

Published:

— with international search report

— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendmentsFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Glossary
of Symbols on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning
of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/40614 A1

(84) Title: CHIRAL PHOTOCROISSABLE COMPOUNDS

(73) Abstract: The invention relates to chiral photochromizable compounds of formula (I) wherein X¹, X², X³, X⁴ and X⁵ have the meanings given in claim 1, to liquid crystalline mixtures and polymers containing them, and to the use of chiral photochromizable compounds, liquid crystalline mixtures and polymers containing them in optical and electro-optical devices like liquid crystal displays or projection systems, isoptical elements like polarizers, retardation films, compensators, colour filters or holographic elements, in liquid crystal pigments and coloured films coatings for decorative or security applications, cosmetics and pharmaceutical compositions, in nonlinear optics and optical information storage.

Chiral Photoisomerizable CompoundsField of the Invention

- 5 The Invention relates to chiral photoisomerizable compounds, to liquid crystalline mixtures and polymers containing them, and to the use of these chiral photoisomerizable compounds, mixtures and polymers in optical and electrooptical devices like liquid crystal displays or projection systems, optical elements like polarizers, retardation films, compensators, colour filters or holographic
- 10 elements, in adhesives, synthetic resins with anisotropic mechanical properties, cosmetic and pharmaceutical compositions, diagnostics, liquid crystal pigments, for decorative and security applications, in nonlinear optics, optical information storage or as chiral dopants.

15

Background and Prior Art

- Chiral materials which change their chirality upon photoirradiation are known in prior art. For example, photoisomerizable chiral materials were reported which show E-Z or cis-trans isomerization upon
- 20 photoirradiation and are thereby converted from one chiral form into another chiral form. Further known are photodegradable or (photo)tunable chiral materials (TCM) that change from chiral to achiral or to a racemic mixture upon photoirradiation, due to destruction of their chirality by photoelimination or photocleavage of the chiral center.
- 25

- Photoisomerizable chiral materials have been suggested inter alia for the preparation of cholesteric polymer films with patterned optical properties, which can be used as optical components like colour filters or broadband reflective polarizers in liquid crystal displays. The preparation of patterned cholesteric films is described for example in WO 00/34806.
- 30

35

WO 02/00014

PCT/EP01/0044

- 2 -

Furthermore, photoisomerizable and phototunable chiral materials have been suggested for use in cholesteric or multi-domain liquid crystal displays.

- 5 For example, WO 98/57223 discloses a multi-domain liquid crystal display with a nematic liquid crystal material comprising a polymerizable menthone derivative as photoisomerizable chiral dopant. The display comprises different sub-pixels in which the twist sense of the liquid crystal material is mutually opposite. It is manufactured by photoradiation of a layer of liquid crystalline material containing a photoisomerizable chiral dopant with a given twist sense and a non-isomerizable chiral dopant with opposite twist sense through a photomask. This causes the isomerizable dopant in the exposed parts of the layer to change its chirality, leading to a change of the helical pitch in the exposed parts.

- US 5,868,614 discloses a multicolour cholesteric display made from a cholesteric liquid crystal mixture comprising a tunable chiral material (TCM). The display is prepared by partially exposing the liquid crystal mixture with the TCM to photoradiation through a photomask. This leads to a change of the chirality of the TCM by photocleavage or photoracemisation and thus to a change of the helical pitch in the exposed parts of the cholesteric liquid crystal material. Thereby regions with different pitch and thus different colours of the reflected wavelength are obtained and a multicolour display is realized.

- Photoisomerizable chiral materials comprising menthone, camphor or nopinone derivatives or chiral stilbenes have been reported by P. van de Witte et al., *Liq. Cryst.* **24** (1998), 819-27, *J. Mat. Chem.* **9** (1999), 2087-94 and *Liq. Cryst.* **27** (2000), 929-33 and A. Bobrovski et al., *Liq. Cryst.* **25** (1998), 879-887.

- 35 Tunable chiral materials (TCMs) comprising a photodegradable carboxylic acid group or aromatic keto group attached to the chiral center are disclosed in US 5,868,614. Furthermore, F. Vicentini, J.

WO 02/40614

PCT/KP01/00944

- 3 -

Cho and L. Chien, *Liq. Cryst.* 24 (1998), 483-488 describe biphosphol derivatives as TCMs and their use in multicolour cholesteric displays.

However, the isomerizable and tunable chiral materials of prior art have several drawbacks. The TCMs reported in US 5,668,614 and by F. Vicantini et al. have the general disadvantage that photocleavage is an irreversible process and leads to destruction of the chiral compound. The photoisomerizable menthone and stilbene derivatives disclosed in WO 98/57223 and the articles of P. van der Wits et al. and A. Bobrovsky et al. have the disadvantage that they are not easily structurally modified due to a lack of functionality.

Another drawback of many photoisomerizable compounds known from prior art is that they exhibit only a low helical twisting power (HTP). The HTP describes the effectiveness of a chiral compound to induce a helically twisted molecular structure in a liquid crystal host material, and is given in first approximation, which is sufficient for most practical applications, by equation (1):

$$\text{HTP} = \frac{1}{p} \quad (1)$$

wherein c is the concentration of the chiral compound and p is the helical pitch. As can be seen from equation (1), a short pitch can be achieved by using a high amount of the chiral compound or by using a chiral compound with a high absolute value of the HTP. Thus, in case chiral compounds with low HTP are used, high amounts are needed to induce a short pitch. This is disadvantageous, because chiral compounds often negatively affect the properties of the liquid crystalline host mixture, like for example the clearing point, the dielectric anisotropy $\Delta\epsilon$, the viscosity, the driving voltage or the switching times, and because chiral compounds can be used only as pure enantiomers and are therefore expensive and difficult to synthesize.

Another disadvantage of chiral compounds of prior art is that they often show low solubility in the liquid crystal host mixture, which leads to undesired crystallization at low temperatures. To overcome

W/O 82/40614

PCT/EP01/18944

- 4 -

this disadvantage, typically two or more different chiral compounds have to be added to the host mixture. This implies higher costs and also requires additional effort for temperature compensation of the mixture, as the different chiral compounds usually have to be selected such that their temperature coefficients of the twist compensate each other.

Therefore, there is a considerable demand for chiral photoisomerizable compounds with a high HTP which are easy to synthesize in a large range of derivatives, can be used in low amounts, show improved temperature stability of the cholesteric pitch e.g. for utilizing a constant reflection wavelength, do not affect the properties of the liquid crystalline host mixture and show good solubility in the host mixture.

The invention has the aim of providing chiral photoisomerizable compounds having these properties, but not having the disadvantages of the chiral compounds of prior art as discussed above. Another aim of the invention is to extend the pool of chiral photoisomerizable compounds available to the expert.

It has been found that the above aims can be achieved by providing photoisomerizable chiral compounds according to claim 1.

Definition of Terms

The terms "liquid crystalline or mesogenic material" or "liquid crystalline or mesogenic compound" should denote materials or compounds comprising one or more rod-shaped, iath-shaped or disk-shaped mesogenic groups, i.e. groups with the ability to induce liquid crystal phase behaviour. Rod-shaped and iath-shaped mesogenic groups are especially preferred. The compounds or materials comprising mesogenic groups do not necessarily have to exhibit a liquid crystal phase themselves. It is also possible that they show liquid crystal phase behaviour only in mixtures with other

WO 02/40614

PCT/EP01/0944

- 5 -

compounds, or when the mesogenic compounds or materials, or the mixtures thereof, are polymerized.

5 For the sake of simplicity, the term "liquid crystal material" is used hereinafter for both liquid crystal materials and mesogenic materials, and the term "mesogen" is used for the mesogenic groups of the material.

10 The term "helically twisted structure" refers to anisotropic materials, like for example liquid crystal materials, that exhibit a chiral mesophase wherein the mesogens are oriented with their main molecular axis twisted around a helix axis, like e.g. a chiral nematic (=cholesteric) or a chiral smectic phase. Materials exhibiting a cholesteric phase or chiral smectic C phase are preferred. Particularly preferred are materials exhibiting a cholesteric phase.

15 The term "film" includes self-supporting, i.e. free-standing, films that show more or less pronounced mechanical stability and flexibility, as well as coatings or layers on a supporting substrate or between two substrates.

20 The term "photoisomerizable group" means a group that shows isomerization, for example cis-trans or E-Z isomerization, imparting a change in shape upon photoradiation with a suitable wavelength, preferably in the range from 250 to 400 nm, very preferably from 300 to 400 nm.

Brief Description of the Drawings

30 Figure 1 depicts the reflection spectrum of polymer films P1-P5 according to example 10, prepared by polymerizing a mixture comprising an inventive photoisomerizable compound after photoisomerization for different periods of time.

35 Figure 2 depicts the central wavelength of reflection of films P1-P5 versus photoisomerization time.

WO 02/40614

PCT/JP01/0944

- 6 -

Summary of the Invention

One object of the invention are chiral photoisomerizable compounds of formula I

5



I

10

wherein

15

X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 and X^6 independently of each other denote H, straight chain or branched alkyl with 1 to 20 C atoms wherein one or more CH_2 groups can also be replaced by $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NR}^6$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, or $-\text{C}=\text{C}-$ in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another and wherein one or more H-atoms can also be replaced by F or Cl, or denote an aliphatic or aromatic carbocyclic or heterocyclic group with 3 to 40 C atoms that may also comprise fused and/or substituted rings, or two of X^1 , X^2 , X^3 , X^4 and X^5 may also together form a cyclic group with up to 40 C atoms,

20

with the proviso that $X^1 \neq X^2 \neq X^3$ and $X^4 \neq X^5 \neq X^6$, and that the compound comprises at least one photoisomerizable group and at least one mesogenic group, or at least one group that is photoisomerizable and mesogenic.

25

Another object of the invention is a liquid crystalline mixture containing at least one compound of formula I.

30

Another object of the present invention is a polymerizable liquid crystalline mixture comprising at least two compounds, at least one of which is a compound of formula I and at least one of which is a polymerizable compound.

35

WG 92/40614

PCT/EP01/0944

- 7 -

Another object of the invention is a chiral linear or crosslinked anisotropic polymer obtainable by polymerizing a polymerizable liquid crystalline mixture comprising one or more compounds of formula I.

- 5 Another object of the invention is the use of a chiral compound, mixture or polymer as described above in optical and electrooptical devices like liquid crystal displays or projection systems, such as STN, TN, AMD-TN, temperature compensation, ferroelectric, guest-host, phase change or surface stabilized or polymer stabilized cholesteric texture (SSCT, PSCT) displays, in optical elements, like
- 10 reflective polarizers, retardation films, compensators, colour filters or holographic elements, especially in reflective films with patterned optical properties, in adhesives, synthetic resins with anisotropic mechanical properties, cosmetic and pharmaceutical compositions, diagnostics, liquid crystal pigments, for decorative and security applications, especially in security markings that are applied to items or documents of value for easy identification or prevention of falsification, in nonlinear optics, optical recording or information storage, or as chiral dopants.
- 15 20 Another object of the invention is an anisotropic polymer film comprising a compound of formula I.
- 25 Another object of the invention is a reflective polymer film with patterned optical properties comprising a compound of formula I, in particular a cholesteric polymer film having different regions with different reflection wavelength.
- 30 Another object of the invention is a broadband reflective polarizer or colour filter comprising a compound of formula I.
- 35 Another object of the invention is a liquid crystal display comprising a liquid crystalline mixture or a polymerizable liquid crystalline mixture comprising at least one chiral compound of formula I.

WO 02/40614

PCT/EP01/10944

- 8 -

Another object of the invention is a liquid crystal display comprising an optical component, in particular a broadband reflective polarizer or colour filter, comprising a compound of formula I.

5 Detailed Description of the Invention

The inventive chiral photoisomerizable compounds are mesogenic or liquid crystalline, i.e. they can induce or enhance mesophase behaviour for example in a mixture with other compounds or exhibit one or more mesophases themselves. It is also possible that the
10 inventive compounds show mesophase behaviour only in mixtures with other compounds, or, in case of polymerizable compounds, when being (co)polymerized. Mesogenic inventive compounds are especially preferred.

15 The inventive compounds have several advantages

- they can easily be synthesized, also on large scale of several hundred grams, with a broad range of derivatives using standard methods that are known from the literature,
- 20 • the starting materials can be obtained commercially or synthesized cheaply using methods known from the literature
- they can be prepared enantiomerically pure as compounds of different handedness (left handed and right handed), enabling both left and right handed helices to be formed in a nematic host,
- 25 • the availability of both helices is a considerable advantage, e.g. for the use in security applications, as it enables the production of chiral films or coatings reflecting circularly polarized light of a single handedness,
- 30 • they exhibit a high HTP,
- they exhibit a good solubility in liquid crystalline mixtures,
- they exhibit broad liquid crystalline phases,

35

WO 02/40614

PCT/EP01/0944

- 9 -

- when inventive compounds are used as chiral dopant in a liquid crystalline mixture, due to their high solubility higher amounts of dopant can be used to produce a high twist (= a low pitch),
- in case high amounts of dopants are needed, due to the broad liquid crystalline phases of the inventive dopants the liquid crystal phase of the host mixture is less negatively influenced,
- due to their high HTP, lower amounts of inventive dopants are needed to achieve a high pitch, and thereby the liquid crystalline properties of the mixture are less negatively affected,
- liquid crystalline mixtures comprising one or more inventive dopants show a considerably improved low temperature stability,
- nematic liquid crystalline mixtures comprising one or more inventive dopants show a reduced temperature dependence of the threshold voltage when used in electrically switchable displays,

Preferably the compounds of formula I comprise one or more polymerizable groups.

- Particularly preferred are compounds of formula I, wherein

X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 and X^6 are selected from

- a) H or straight chain or branched alkyl with 1 to 20 C atoms wherein one or more CH_2 groups can also be replaced by $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NR}^2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{GeC}-$ in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another and wherein one or more H-atoms can also be replaced with F or Cl,
- b) $-\text{B}(\text{Sp})_n-\text{G}$, and
- c) $-\text{B}(\text{Sp})_n-(\text{M}^1-\text{Z}^1)_x-(\text{P}^1)_y-(\text{Z}^2-\text{M}^2)_z-\text{R}$,

WO 92/40614

PCT/EP01/09444

- 10 -

wherein two of X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 and X^6 may also form together a cyclic group with up to 40 C atoms that is optionally substituted with one or more groups R, and

- 5 $X^1 \neq X^2 \neq X^3$ and $X^4 \neq X^5 \neq X^6$,
- R^0 is H or alkyl with 1 to 4 C atoms,
- 10 G is an aliphatic or aromatic carbocyclic or heterocyclic group with 3 to 40 C atoms that may also comprise fused rings and may also be substituted with one or more groups R,
- 15 R is H, halogen, NO_2 , CN, SCN, SF_6 , straight chain, branched or cyclic alkyl with 1 to 25 C atoms wherein one or more CH_3 groups can also be replaced by -O-, -S-, -CO-, -NR⁰-, -CH=CH-, -C≡C- in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another, and wherein one or more H-atoms can also be replaced by F or Cl, or P-(Sp)_n,
- 20 P is a polymerizable group,
- Sp is a spacer group with 1 to 20 C atoms,
- 25 n is 0 or 1,
- B is -O-, -S-, -NR⁰-, -O-CO-, -NR⁰-CO-, -O-COO-, -OCH₂-, -S-CO-, -S-COO- or a single bond,
- 30 PI is a photoisomerizable group that may in addition be mesogenic,
- M¹ and M² are independently of each other a mesogenic group,
- 35 I, k and l are independently of each other 0 or 1,

WO 02/40614

PCT/EP01/0944

- 11 -

Z^1 and Z^2 are independently of each other -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CO-NR⁶-, -NR⁶-CO-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CH₂CF₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CH=CF-, -(CH₂)_n-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -C≡C- or a single bond, and

at least one of X¹, X², X³, X⁴, X⁵ and X⁶ is -B-Sp-(M¹-Z¹)-(PI)_n-(Z²-M²)-G, and k in at least one of those groups is 1.

Particularly preferred are compounds of formula I comprising one to six, in particular one to four, very preferably one or two polymerizable groups P.

Further preferred are compounds of formula I comprising one to four, in particular one or two photoisomerizable groups PI.

Further preferred are compounds of formula I wherein X¹ = X⁶, X² = X⁵ and X³ = X⁴.

Further preferred are compounds of formula I, wherein one or more, in particular one or two of X¹ to X⁶ are selected from the groups as defined in a). Very preferably these groups are selected from H, alkyl, alkenyl, alkoxy, alkanyloxy, alkylcarbonyl or alkylcarbonyloxy with 1 to 12 C-atoms that is optionally fluorinated, or have one of the meanings of P.

Further preferred are compounds of formula I, wherein one or more, in particular one or two of X¹ to X⁶ are -B-(Sp)_n-G, wherein B is a linkage group, Sp a spacer group and G a cyclic group as defined in formula I, and n is 0 or 1. In these compounds B is preferably -O-, -COO-, -O-COO- or a single bond, very preferably -COO- or a single bond, and n is preferably 0.

WO 02/40614

PCT/EP01/0944

- 12 -

The cyclic group G is preferably selected from cyclobutane, cyclopentane, 3-(1,1-dimethylcyclopentane), 2-tetrahydrofuran, 1-pyrrolidine, 2-furan, 2-pyrrol, 2-thiophene, 2-oxazole, 2-thiazole, 2-imidazole, 3-pyrrolidin-2-one, cyclohexane, 1-cyclohexene, 2-tetrahydropyran, 1-piperidine, 3-tetrahydrothiopyrane, 4-(1,3-dioxane), 1,4-dioxane, 2-(1,3-dithiane), 1,4-dithiane, 2-oxathiane, 4-thiomorpholine, 4-morpholine, phenylene, 2-pyridine, 2-pyrimidine, 2-pyrazine, 4-bicyclohexane, 4-bicyclohexyl-2-ene, 1-cyclohexene-1,4-dione, 1-bicyclo[2.2.2]octylene, 3-cyclohexenone, 3-hexahydro-furo[3,2-b]furan, 2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decane), 2-naphthalene, 2-decahydronaphthalene, 6-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, 2-anthracene and 8-phenanthrene.

Particularly preferably one or more of the groups G denote



with R having the meaning of formula I and s being 0, 1, 2, 3, 4 or 5.

20 Further preferred are compounds of formula I wherein one to five, in particular one to four of X^1 to X^6 denote H, cyclohexyl, phenyl that is optionally substituted with 1 to 4 groups L as defined in formula II, or $-(COO)_n-S$ with n being 0 or 1 and S being alkyl with 1 to 4 C atoms.

25 Further preferred are compounds of formula I wherein two of X^1 to X^6 , in particular the groups X^1 and X^2 or the groups X^2 and X^3 or the groups X^5 and X^6 are H.

30 Further preferred are compounds wherein two of X^1 to X^6 , in particular the groups X^1 and X^6 or the groups X^2 and X^3 or the groups X^5 and X^6 are cyclohexyl or phenyl that is optionally substituted with 1 or 2 groups L as defined in formula II.

35 Further preferred are compounds wherein one of X^1 to X^6 is H and one of X^1 to X^6 is cyclohexyl, phenyl that is optionally substituted with 1 to 4 groups L as defined in formula II, or $-(COO)_n-S$ with n being 0

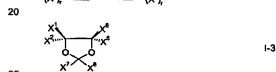
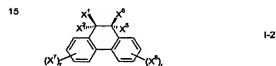
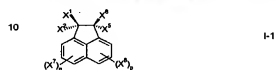
WO 02/40614

PCT/EP01/10944

- 13 -

or 1 and S being alkyl with 1 to 4 C atoms, in particular those wherein one of X^1 and X^6 or one of X^2 and X^5 or one of X^3 and X^4 is H and the other is cyclohexyl, phenyl or $-(COO)_nS$.

- 5 Further preferred are compounds, wherein two of X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 and X^6 together form a cyclic group with up to 40 C atoms. Preferred compounds of this type are selected from the following formulae



wherein

- 25 X^1 and X^6 are independently of each other halogen, NO_2 , CN, SCN, SF_6 , straight chain or branched alkyl with 1 to 25 C atoms wherein one or more CH_2 groups can also be replaced by $-O-$, $-CO-$, $-NR^2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$. In such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another, and wherein one or more H-atoms can also be replaced by F or Cl, or denote a
- 30
- 35 cycloalkyl, phenyl, benzyl or fused carbocyclic or

WO 02/40614

- 14 -

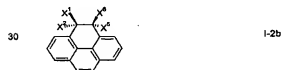
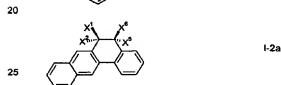
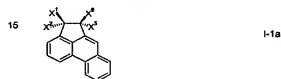
PCT/KP01/0944

heterocyclic aliphatic or aromatic group with up to 25 C atoms that is optionally substituted with one or more groups R as defined in formula I, or P-(Sp)_n.

5 p is in each case independently 0, 1, 2 or 3, and

r is in each case independently 0, 1, 2, 3 or 4.

10 In the above formula, two substituents X⁷ or X⁸ in neighbored positions on a phenyl ring can also form a fused carbocyclic or heterocyclic aliphatic or aromatic group with up to 25 C atoms, like for example in the following compounds

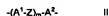


30 wherein the aromatic rings may also be mono- or polysubstituted with R as defined in formula I.

Particularly preferred are compounds of formula I wherein one to six, in particular one, two, three or four, very preferably one or two of X^1 to X^6 denote $-B-(Sp)_n-(M^1-Z^1)_l-(P)_k-(Z^2-M^2)_m-R$. Very preferred compounds of this type are those wherein two of X^1 to X^6 , in particular the groups X^1 and X^6 or the groups X^1 and X^5 denote $-B-(Sp)_n-(M^1-Z^1)_l-(P)_k-(Z^2-M^2)_m-R$, especially those wherein the two groups $-B-(Sp)_n-(M^1-Z^1)_l-(P)_k-(Z^2-M^2)_m-R$ are identical.

The compounds of formula I comprise at least one mesogenic group, which can be a photoisomerizable group PI that is in addition mesogenic, or a separate mesogenic group M^1 or M^2 .

The mesogenic groups M^1 and M^2 are preferably of formula II



wherein

A^1 and A^2 are independently of each other selected from

A) 1,4-phenylene in which, in addition, one or more CH groups may be replaced by N,

B) 1,4-cyclohexylene in which, in addition, one or two non-adjacent CH_2 groups may be replaced by O and/or S,

C) 1,3-dioxolane-4,5-diyl, 1,4-cyclohexenylenes, piperidine-1,4-diyl, 1,4-bicyclo-(2,2,2)-octylene, naphthalene-2,6-diyl, decahydro-naphthalene-2,6-diyl, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-2,6-diyl or indane-2,5-diyl,

It being possible for all these groups to be unsubstituted, mono- or polysubstituted with L,

WO 02/40614

- 10 -

PCT/EP01/0944

5 L is halogen, CN, SCN, NO₂, SF₆ or an alkyl, alkoxy, alkylcarbonyl or alkoxy carbonyl group with 1 to 4 C atoms, wherein one or more H atoms may be substituted with F or Cl,

Z has in each case independently one of the meanings of Z¹ in formula I, and

10 m is 0, 1, 2 or 3.

Alternatively A¹ and/or A² can have one of the above meanings of G.

15 The mesogenic groups M¹ and/or M² preferably incorporate two or three five- or six-membered rings.

A smaller group of preferred mesogenic groups of formula II is listed below. For reasons of simplicity, Phe in these groups is 1,4-phenylene that may also be substituted with 1 to 4 groups L as defined in formula I, Cyc is 1,4-cyclohexylene and Z has one of the meanings of formula I. The list is comprising the following subformulae as well as their mirror images

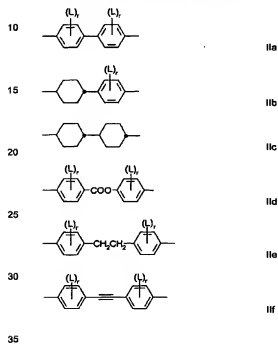
25	-Phe-	II-1
	-Cyc-	II-2
	-Phe-Z-Phe-	II-3
	-Phe-Z-Cyc-	II-4
	-Cyc-Z-Cyc-	II-5
	-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	II-6
30	-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-	II-7
	-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-	II-8
	-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-	II-9
	-Phe-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-10
35	-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-11

Particularly preferred are the subformulae II-1, II-2, II-3, II-4, II-5, II-7 and II-10.

Z is preferably -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂- or a single bond.

5

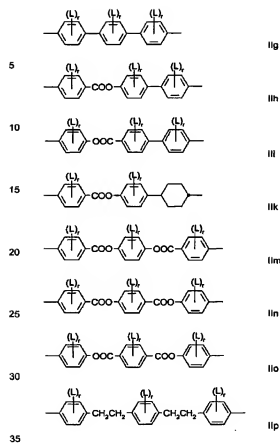
Very preferably the mesogenic groups M¹ and M² are selected from the following formulae and their mirror images



WO 02/40614

- 18 -

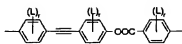
PCT/EP01/10944



WO 02/40614





PCT/EP01/0944

- 19 -



Iiq

5 wherein L and r have the above meanings, and r is preferably 0, 1 or 2.

The group  in these preferred formulae is very preferably
 10 denoting  or  , furthermore  ,

with L having each independently one of the meanings given above.

15 Particularly preferred are the subformulae Ild, Ilg, Ilh, Ili, Ilk and Ilo, in particular the subformulae Ild and Ilk.

L is preferably F, Cl, CN, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃,
 20 COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, OCF₃, OCHF₃ or OCF₂CH₃, in particular F, Cl, CN, CH₃, C₂H₅, OCH₃, COCH₃, CF₃ or OCF₃, most preferably F, Cl, CH₃, OCH₃ or OCF₃.

The compounds of formula I comprise at least one photoisomerizable
 25 group Pi. The photoisomerizable group Pi can be every group that is known to the skilled in the art for this purpose, as for example disclosed in John C. Coyle, "Introduction to Organo Photochemistry" 1986, John Wiley and Sons, Chichester, UK.

30 Preferably the photoisomerizable group Pi is of formula III



III

wherein

35

WO 02/40614

PCT/EP01/30944

- 20 -

D¹ and D² are independently of each other CH or N or a saturated C atom in a carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-membered ring, and

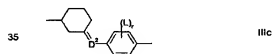
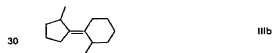
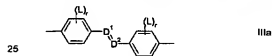
- 5 C¹ and C² are independently of each other a bivalent aliphatic or aromatic carbocyclic or heterocyclic group with 3 to 40 C atoms that may also comprise fused rings, C¹ and D¹ or C² and D² may also together form a 5- or 6-membered carbocycle or heterocycle, and C¹ may also denote a single bond.
- 10

Preferably C¹ and C² have independently of each other one of the meanings of A¹ as defined in formula II, and D¹ and D² are independently of each other CH or N. Further preferred are compounds wherein C¹ is a single bond.

15

Very preferably D¹ and D² denote CH. Further preferred are compounds wherein D¹ and D² denote N.

- 20 Particularly preferably PI is selected from the following formulae



WO 02/40614

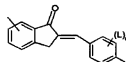
PCT/JP01/10944

- 21 -



III'd

5



III'e

10

wherein D¹ and D² are CH or N, L has the meaning of formula II, and r has the meaning given above.

15

Particularly preferred are groups III'd, especially those wherein D¹ and D² are CH.

20

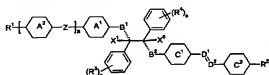
Particularly preferred are compounds of formula I comprising at least one, preferably one or two groups -B-(Sp)_n-(M¹-Z¹)-(P)_k-(Z²-M²)-R, wherein B is -OCO-, n and l are 0, k is 1 and P is of formula II'd, so that the rest -B-(Sp)_n-(M¹-Z¹)-(P)_k forms a cinnamate group.

25

Further preferred are compounds of formula I, wherein P is of formula III and C¹ and/or C² are a mesogenic group of formula II. In case these compounds comprise additional mesogenic groups M¹ or M², these may be the same or different as C¹ and/or C².

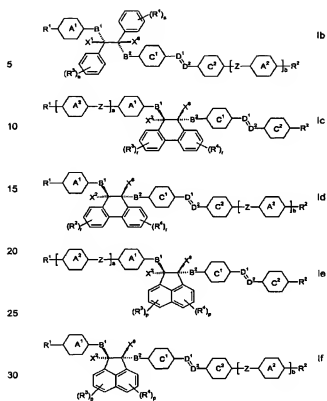
30

Particularly preferred are compounds of the following subformulae



Ia

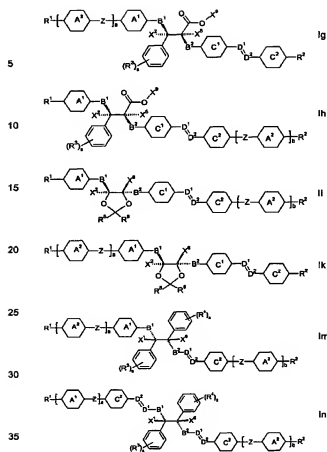
35

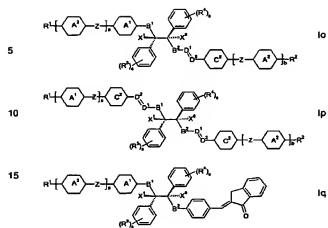


WO 02/40614

PCT/JP01/10944

- 23 -





wherein

$\text{A}^{1,2}$ has one of the meanings of $\text{A}^{1,2}$ in formula II and $\text{C}^{1,2}$ has one of the meanings $\text{C}^{1,2}$ in formula III, and $\text{A}^{1,2}$ and $\text{C}^{1,2}$ are preferably selected from groups A) and B) of formula II,

X^1 , X^2 , X^3 , Z , D^1 , D^2 , p , r and s have one of the meanings given above,

B^1 and B^2 have independently of each other one of the meanings of B given above,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 have independently of each other one of the meanings of R given above,

- X^6 is straight chain or branched alkyl with 1 to 25 C atoms wherein one or more CH_2 groups can also be replaced by $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-NR^6-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another, and wherein one or more H-atoms can also be replaced by F or Cl, or denotes a cycloalkyl, phenyl, benzyl or fused carbocyclic or heterocyclic aliphatic or aromatic group with up to 25 C atoms that is optionally substituted with one or more groups R or L as defined in formula I, or $P-(Sp)_n$.
- a is 0, 1, 2 or 3, and
 b is 0, 1 or 2.
- Particularly preferred are compounds of subformulae Ia to In wherein
- A^1 and A^2 are cyclohexyl or phenyl that may also be substituted with one to four, preferably one or two groups L as defined above,
 - Z is $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2CH_2-$ or a single bond,
 - C^1 and C^2 are cyclohexyl or phenyl that may also be substituted with one to four, preferably one or two groups L as defined above,
 - D^1 and D^2 are CH_3 ,
 - X^1 and X^2 are H,
 - B^1 is COO and B^2 is OCO ,
 - R^1 and R^2 are F, Cl, CN, alkyl or alkoxy with 1 to 10 C atoms, or $P-(Sp)_n$,
 - one or both of R^1 and R^2 denote $P-(Sp)_n$,
 - R^3 and R^4 have of the meanings of L given above or denote $P-(Sp)_n$, and preferably are F, Cl, CN or optionally fluorinated alkyl or alkoxy with 1 to 3 C atoms,
 - p, r and s are each independently 0, 1 or 2,
 - R^5 and R^6 are alkyl or alkoxy with 1 to 4 C atoms or denote $P-(Sp)_n$, and preferably are methyl, ethyl or propyl,

WO 02/40614

PCT/EP01/10944

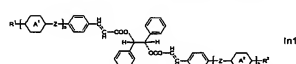
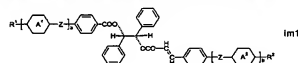
- 26 -

- X^9 is straight chain, branched or cyclic alkyl or alkoxy with 1 to 12 C atoms, or phenyl that is optionally substituted with one, two or three groups L as defined above,

- a is 0 or 1,

- b is 1.

Very preferred are compounds of the following subformulas



wherein R^1 , R^2 , Z , A^1 , A^2 , a and b have the meanings given above, in particular those wherein a and b are 0 and R^1 and R^2 are P-Sp.

If R in formula I is an alkyl or alkoxy radical, i.e. where the terminal CH_3 group is replaced by $-O-$, this may be straight-chain or branched. It is preferably straight-chain, has 2, 3, 4, 5, 6, 7 or 8 carbon atoms and accordingly is preferably ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, alkoxy, propoxy, butoxy, pentoxy, hexoxy, heptoxy, or octoxy, furthermore methyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, nonoxyl, decoxy, undecoxyl, dodecoxy, tridecoxy or tetradecoxyl, for example.

Especially preferred is straight chain alkyl or alkoxy with 1 to 8 C atoms.

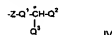
Oxaalkyl, i.e. where one CH₂ group is replaced by -O-, is preferably straight-chain 2-oxapropyl (=methoxymethyl), 2- (=ethoxymethyl) or 3-oxabutyl (=2-methoxyethyl), 2-, 3-, or 4-oxapentyl, 2-, 3-, 4-, or 5-oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5-, or 6-oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- or 7-oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- or 8-oxanonyl or 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- or 9-oxadecyl, for example.

R in formula I can be a polar or an unpolar group.

In case of a polar group, it is preferably selected from CN, NO₂, halogen, OCH₃, SCN, COR⁸, COOR⁸ or a mono- oligo- or polyfluorinated alkyl or alkoxy group with 1 to 4 C atoms. R⁸ is optionally fluorinated alkyl with 1 to 4, preferably 1 to 3 C atoms. Especially preferably polar groups are selected of F, Cl, CN, NO₂, OCH₃, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, C₂F₅, OCF₃, OCHF₂, and OC₂F₅. In particular of F, Cl, CN, OCH₃ and OCF₃.

In case of an unpolar group, it is preferably alkyl with up to 15 C atoms or alkoxy with 2 to 15 C atoms.

R in formula I can be an achiral or a chiral group. In case of a chiral group it is preferably selected according to formula IV:



wherein

Z² is -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO- or a single bond,

Q¹ is an alkylene or alkylene-oxy group with 1 to 9 C atoms or a single bond,

Q² is an alkyl or alkoxy group with 1 to 10 C atoms which may be unsubstituted, mono- or polysubstituted with halogen or CN, it

being also possible for one or more non-adjacent CH_2 groups to be replaced, in each case independently from one another, by $-\text{CaC}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^{\text{R}^2}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO-O}-$, $-\text{S-CO}-$ or $-\text{CO-S}-$ in such a manner that oxygen atoms are not linked directly to one another,

5

Q^2 is halogen, a cyano group or an alkyl or alkoxy group with 1 to 4 C atoms different from Q^1 .

10

In case Q^1 in formula IV is an alkylene-oxy group, the O atom is preferably adjacent to the chiral C atom.

Preferred chiral groups are 2-alkyl, 2-alkoxy, 2-methylalkyl, 2-methylalkoxy, 2-fluoroalkyl, 2-fluoroalkoxy, 2-(2-ethin)-alkyl, 2-(2-ethin)-alkoxy, 1,1,1-trifluoro-2-alkyl and 1,1,1-trifluoro-2-alkoxy.

15

Particularly preferred chiral groups are 2-butyl (=1-methylpropyl), 2-methylbutyl, 2-methylpentyl, 3-methylbutyl, 2-ethylhexyl, 2-propylpentyl, in particular 2-methylbutyl, 2-methylbutoxy, 2-methylpentoxy, 3-methylpentoxy, 2-ethylhexoxy, 1-methylhexoxy, 2-octyloxy, 2-oxa-3-methylbutyl, 3-oxa-4-methylpentyl, 4-methylhexyl, 2-hexyl, 2-octyl, 2-nonyl, 2-decyl, 2-dodecyl, 6-methoxyoctoxy, 6-methyloctoxy, 6-methyldecyloxy, 5-methylheptyloxy, 5-methylheptyloxy, 3-methylbutyloxy, 3-methylvaleryloxy, 4-methylhexyloxy, 2-chloropropyl, 2-chloro-3-methylbutyloxy, 2-chloro-4-methylvaleryloxy, 2-chloro-3-methylvaleryloxy, 2-methyl-3-oxapentyl, 2-methyl-3-oxahexyl, 1-methoxypropyl-2-oxy, 1-ethoxypropyl-2-oxy, 1-propoxypropyl-2-oxy, 1-butoxypropyl-2-oxy, 2-fluorooctyloxy, 2-fluorodecyloxy, 1,1,1-trifluoro-2-octyloxy, 1,1,1-trifluoro-2-octyl, 2-fluoromethyl, 2-octyloxy for example. Very preferred are 2-hexyl, 2-octyl, 2-octyloxy, 1,1,1-trifluoro-2-hexyl, 1,1,1-trifluoro-2-octyl and 1,1,1-trifluoro-2-octyloxy, for example.

20

25

30

35

In addition, compounds of formula I containing an achiral branched group R may occasionally be of importance, for example, due to a reduction in the tendency towards crystallization. Branched groups of

WO 02/40614

PCT/KP01/0944

- 29 -

this type generally do not contain more than one chain branch.
Preferred achiral branched groups are isopropyl, isobutyl
(=methylpropyl), isopentyl (=3-methylbutyl), isopropoxy, 2-methyl-
propoxy and 3-methylbutoxy.

Another preferred embodiment of the present invention relates to
compounds of formula I wherein R is denoting P-(Sp)_n.

R⁹ in formula I is preferably H or CH₃. In particular H.

The polymerisable group P is preferably selected from CH₂=CW¹-COO-

, W¹HC(=O)-CH-, W²(CH₂)_{k1}-O-, CH₂=CW²-O-, CH₂-CH=CH-O-,
HO-CW³-W³, HS-CW⁴-W⁴, HW⁵-N-, HO-CW⁶-W⁶-NH-, CH₃-CW⁷-CO-
NH-, CH₂=CH-(COO)_{k2}-Phe-(O)_{k3}-, Phe-CH=CH-, HOOC-, OCN-,
W⁸W⁸Si-, with W¹ being H, Cl, CN, phenyl or alkyl with 1 to 5 C-
atoms, in particular H, Cl or CH₃, W² and W³ being independently of
each other H or alkyl with 1 to 5 C-atoms, in particular methyl, ethyl or
n-propyl, W⁴, W⁵ and W⁶ being independently of each other Cl, oxalkyl
or oxacarbonylalkyl with 1 to 5 C-atoms, Phe being 1,4-phenylene end
k₁ and k₂ being independently of each other 0 or 1.

P is particularly preferably an acrylate, methacrylate, vinyl, vinyltoxy,
epoxy, styrene or propenyl ether group, in particular an acrylate,
methacrylate, vinyl or epoxy group.

As spacer group Sp in formula I all groups can be used that are
known for this purpose to the skilled in the art. Sp is preferably a
straight chain or branched alkylene group having 1 to 20 C atoms, in
particular 1 to 12 C atoms, in which, in addition, one or more non-
adjacent CH₃ groups may be replaced by -O-, -S-, -NR⁹-, -CO-, -O-
CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(halogen)⁹-, -CH(CN)-,
-CH(OH)-, -(CF₃)_x-, -(CD₃)_x-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CH=CF- or -CaC-,
with x being an integer from 1 to 12, and in which one or more H
atoms may be replaced by halogen, CN or OH.

WO 02/40614

PCT/EP01/0944

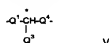
- 30 -

Typical spacer groups are for example $-(CH_2)_y-$, $-(CH_2CH_2O)_p-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2S-CH_2CH_2-$ or $-CH_2CH_2NH-CH_2CH_2-$, with y being an integer from 2 to 12 and p being an integer from 1 to 3.

Preferred spacer groups are ethylene, propylene, butylene, pentylene, hexylene, heptylene, octylene, nonylene, decylene, undecylene, dodecylene, octadecylene, ethyleneoxyethylene, methyleneoxybutylene, ethylene-diisobutylene, ethylene-N-methyl-iminoethylene, 1-methylalkylene, ethenylene, propenylenes and butenylenes for example.

Especially preferred are inventive compounds of formula I wherein Sp is denoting alkylene or alkylene-oxy with 2 to 8 C atoms. Straight-chain groups are especially preferred.

In another preferred embodiment of the invention the compounds of formula I comprise at least one spacer group Sp that is a chiral group of formula V:



wherein

Q¹ and Q² have the meanings given in formula IV, and

Q³ is an alkylene or alkylene-oxy group with 1 to 10 C atoms or a single bond, being different from Q¹.

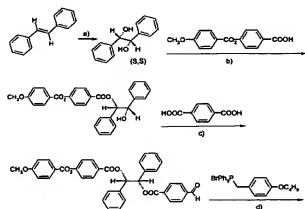
In case Q¹ in formula V is an alkylene-oxy group, the O atom is preferably adjacent to the chiral C atom.

Throughout this text, halogen is preferably F or Cl.

The inventive chiral compounds can be synthesized according to or in analogy to methods which are known per se, as described in the literature (for example in the standard works such as Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart), to be precise under reaction conditions which are known and suitable for said reactions. Use may also be made here of variants which are known per se, but are not mentioned here. Further methods for preparing the inventive compounds can be taken from the examples.

In particular, the inventive compounds can be prepared according to or in analogy to the following reaction schemes.

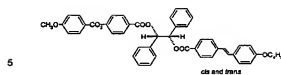
Scheme 1



WO 02/40614

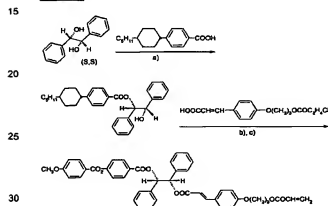
- 32 -

PCT/EP01/10944



- 10 a) (DHQ)₂-PHAL, N-methylmorpholine N-oxide, t-butanol, potassium osmate (VI) dihydrate, r.t.; b) DCC, 4-(dimethylamino)-pyridine, DCM, r.t.; c) DCC, 4-(dimethylamino)-pyridine, DCM, r.t.; d) potassium t-butoxide, THF, -5 °C.

Scheme 2



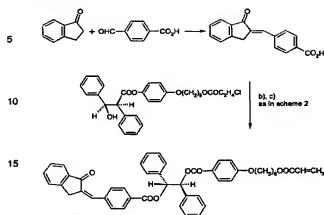
- a) DCC, 4-(dimethylamino)-pyridine, DCM, r.t.; b) DCC, 4-(dimethylamino)-pyridine, DCM, r.t.; c) NEt₃, 35 °C.

WO 02/40614

- 33 -

PCT/EP01/0944

Scheme 3



The inventive chiral compounds can be used in a liquid crystal mixture for liquid crystal displays exhibiting a twisted molecular structure of the liquid crystal matrix like, for example, twisted or supertwisted nematic displays with multiplex or active matrix addressing, or in displays comprising a liquid crystal mixture with a chiral liquid crystalline phase, like for example chiral smectic or chiral nematic (cholesteric) mixtures for ferroelectric or cholesteric displays.

The inventive compounds, mixtures and polymers are especially suitable for cholesteric displays, like for example surface stabilized or polymer stabilized cholesteric texture displays (SSCT, PSCT) as described in WO 92/19695, WO 93/23496, US 5,453,893 or US 5,493,430, in particular for liquid crystal devices with variable pitch, like multi-domain liquid crystal displays as described for example in WO 98/57223, or multicolour cholesteric displays as described for example in US 5,668,814.

The entire disclosure of the above mentioned documents is introduced into this application by way of reference.

5 The inventive compounds of formula I are also suitable for use in photochromic liquid crystal media, which change their colour upon photoradiation.

10 Thus, another object of the invention is a liquid crystalline mixture comprising at least one chiral compound of formula I.

Yet another object of the invention are cholesteric liquid crystal displays comprising cholesteric liquid crystalline media containing at least one chiral compound of formula I.

15 Many of the inventive compounds are characterized by a good solubility in liquid crystalline host mixtures, and can be added as dopants to liquid crystalline hosts in high amounts without significantly affecting the phase behaviour and electrooptical properties of the mixture. Undesired spontaneous crystallization at low temperatures is thereby reduced and the operating temperature range of the mixture can be broadened. Furthermore, these chiral compounds can be used for the preparation of a highly twisted liquid crystal medium even if they have a low HTP, because the dopant concentration can be increased to yield low pitch values (i.e. high twist) without affecting the mixture properties. The use of a second dopant, which is often added to avoid crystallization, can thus be evoked.

20 25 30 35 Many of the inventive chiral compounds of formula I exhibit high values of the HTP. A liquid crystalline mixture with high helical twist, i.e. a low pitch, can be prepared by using these compounds as dopants, or a liquid crystalline mixture with moderate helical twist can be achieved by using these inventive compounds as dopants already in very small amounts.

WO 02/40614

PCT/EP01/0944

- 35 -

As mentioned above, the inventive compounds are furthermore advantageous because they are affecting the physical properties of the liquid crystalline mixture only to a minor extent.

- 5 Thus, when admixing the chiral compounds of formula I for example to a liquid crystalline mixture with positive dielectric anisotropy that is used in a liquid crystal display, $\Delta\epsilon$ is being only slightly reduced and the viscosity of the liquid crystalline mixture is increased only to a small extent. This leads to lower voltages and improved switching times of the display when compared to a display comprising conventional dopants.

- 15 A liquid crystalline mixture according to the invention comprises preferably 0.1 to 30 %, in particular 1 to 25 % and very particularly preferably 2 to 15 % by weight of chiral compounds of formula I.

A liquid crystalline mixture according to the invention preferably comprises 1 to 3 chiral compounds of formula I.

- 20 In a preferred embodiment of the invention the liquid crystalline mixture is consisting of 2 to 25, preferably 3 to 15 compounds, at least one of which is a chiral compound of formula I. The other compounds are preferably low molecular weight liquid crystalline compounds selected from nematic or nematogenic substances, for example from the known classes of the azoxybenzenes, benzylidene-anilines, biphenyls, terphenyls, phenyl or cyclohexyl benzoates, phenyl or cyclohexyl esters of cyclohexanecarboxylic acid, phenyl or cyclohexyl esters of cyclohexylbenzoic acid, phenyl or cyclohexyl esters of cyclohexylcyclohexanecarboxylic acid, cyclohexylphenyl esters of benzoic acid, of cyclohexanecarboxylic acid and of cyclohexylcyclohexanecarboxylic acid, phenylcyclohexanes, cyclohexyl-biphenyls, phenylcyclohexylcyclohexanes, cyclohexylcyclohexanes, cyclohexylcyclohexanes, cyclohexylcyclohexylcyclohexanes, 1,4-bis-cyclohexylbenzenes, 4,4'-bis-cyclohexylbiphenyls, phenyl- or cyclohexylpyrimidines, phenyl- or cyclohexylpyridines, phenyl- or cyclohexylpyridazines, phenyl- or cyclohexyldioxanes, phenyl- or cyclo-
- 35

WO 02/40614

PCT/EP01/0944

- 36 -

hexyl-1,3-dithianes, 1,2-diphenyl-ethanes, 1,2-dicyclohexylethanes, 1-phenyl-2-cyclohexylethanes, 1-cyclohexyl-2-(4-phenylcyclohexyl)-ethanes, 1-cyclohexyl-2-biphenyl-ethanes, 1-phenyl-2-cyclohexyl-phenylethanes, optionally halogenated stilbenes, benzyl phenyl ether, tolenes, substituted cinnemic acids and further classes of nematic or nematogenic substances. The 1,4-phenylene groups in these compounds may also be laterally mono- or difluorinated.

The liquid crystalline mixture of this preferred embodiment is based on the achiral compounds of this type.

The most important compounds that are possible as components of these liquid crystalline mixtures can be characterized by the following formula

$$R'-L'-G'-E-R''$$

wherein L' and E, which may be identical or different, are in each case, independently from one another, a bivalent radical from the group formed by -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -B-Phe- and -B-Cyc- and their mirror images, where Phe is unsubstituted or fluorine-substituted 1,4-phenylene, Cyc is trans-1,4-cyclohexylene or 1,4-cyclohexanylene, Pyr is pyrimidine-2,5-dyl or pyridine-2,5-dyl, Dio is 1,3-dioxane-2,5-dyl and B is 2-(trans-1,4-cyclohexyl)ethyl, pyrimidine-2,5-dyl, pyridine-2,5-dyl or 1,3-dioxane-2,5-dyl.

G' in these compounds is selected from the following bivalent groups -CH=CH-, -N(O)N-, -CH=CY-, -CH=N(O)-, -GeC-, -CH₂-CH₂-, -CO-O-, -CH₂-O-, -CO-S-, -CH₂-S-, -CH=N-, -COO-Phe-COO- or a single bond, with Y being halogen, preferably chlorine, or -CN.

R' and R'' are, in each case, independently of one another, alkyl, alkenyl, alkoxy, alkenyloxy, alkanoyloxy, alkoxy carbonyl or alkoxy carbonyloxy with 1 to 18, preferably 3 to 12 C atoms, or alternatively one of R' and R'' is F, CF₃, OCF₃, Cl, NCS or CN.

In most of these compounds R' and R'' are, in each case, independently of each other, alkyl, alkanyl or alkoxy with different chain length, wherein the sum of C atoms in nematic media generally is between 2 and 9, preferably between 2 and 7.

Many of these compounds or mixtures thereof are commercially available. All of these compounds are either known or can be prepared by methods which are known per se, as described in the literature (for example in the standard works such as Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart), to be precise under reaction conditions which are known and suitable for said reactions. Use may also be made here of variants which are known per se, but are not mentioned here.

A preferred use of the inventive compounds is the preparation of polymerizable liquid crystalline mixtures, anisotropic polymer gels and anisotropic polymer films, in particular polymer films that exhibit a helically twisted molecular structure with uniform planar orientation, i.e. wherein the helical axis is oriented perpendicular to the plane of the film, like oriented cholesteric films.

Anisotropic polymer gels and displays comprising them are disclosed for example in DE 195 04 224 and GB 2 279 659.

Oriented cholesteric polymer films can be used for example as broadband reflective polarizers, colour filters, security markings, or for the preparation of liquid crystal pigments.

Broadband cholesteric reflective polarizers are described for example in EP 0 606 940, WO 97/35219 or EP 0 982 605. Colour filters are described for example in EP 0 720 041 or EP 0 885 749 and R. Maurer et al., SID 1990 Digest, 110-113. Liquid crystal pigments are described for example in EP 0 601 483, WO 97/27251, WO 97/27252, WO 97/30138 or WO 99/11719.

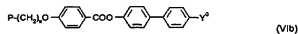
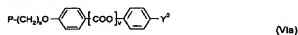
For the preparation of anisotropic polymer gels or oriented polymer films, the liquid crystalline mixture should comprise at least one polymerizable compound, preferably a polymerizable mesogenic compound.

Thus, another object of the invention are polymerizable liquid crystalline mixtures comprising at least two compounds, at least one of which is a chiral compound of formula I and at least one of which is a polymerizable compound. The polymerizable compound can be said at least one compound of formula I or an additional compound.

Examples of suitable polymerizable mesogenic compounds that can be used as co-components in the polymerizable mixture are disclosed for example in WO 93/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; WO 95/22566 and WO 97/00850. The compounds disclosed in these documents, however, are to be regarded merely as examples that shall not limit the scope of this invention.

Preferably the polymerizable mixture comprises at least one polymerizable mesogenic compound having one polymerizable functional group and at least one polymerizable mesogenic compound having two or more polymerizable functional groups.

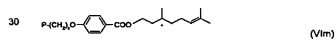
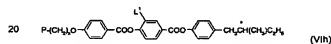
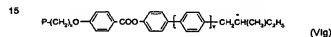
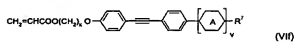
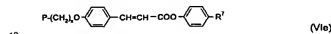
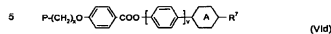
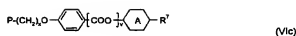
Examples of especially useful monoreactive chiral and achiral polymerizable mesogenic compounds are shown in the following list of compounds, which should, however, be taken only as illustrative and is in no way intended to restrict, but instead to explain the present invention:



WO 02/40614

- 39 -

PCT/EP01/10944



wherein, P has one of the meanings given above, x is an integer from 1 to 12, A is 1,4-phenylene or 1,4-cyclohexylene, v is 0 or 1, Y^0 is a polar group, R^7 is an unpolar alkyl or alkoxy group, Ter is a terpenoid radical like e.g. menthyl, Chol is a cholesterol group, and L^1

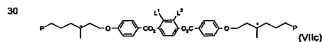
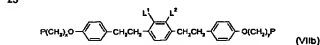
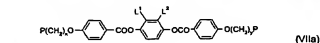
35

and L^2 are each independently H, F, Cl, CN, OH, NO_2 or an optionally halogenated alkyl, alkoxy or carbonyl group with 1 to 7 C atoms.

- 5 The polar group Y^6 is preferably CN, NO_2 , halogen, OCH_3 , OCN, SCN, $COOR^8$, $COOR^9$ or a mono- oligo- or polyfluorinated alkyl or alkoxy group with 1 to 4 C atoms. R^7 is optionally fluorinated alkyl with 1 to 4, preferably 1 to 3 C atoms. Especially preferably the polar group Y^6 is selected of F, Cl, CN, NO_2 , OCH_3 , $COCH_3$, COC_2H_5 , $COOCH_3$, $COOC_2H_5$, CF_3 , C_2F_5 , OCF_3 , $OCHF_2$, and OC_2F_5 , in particular F, Cl, CN, OCH_3 and OCF_3 .

- 10 The unpolar group R^1 is preferably an alkyl group with 1 or more, preferably 1 to 15 C atoms or an alkoxy group with 2 or more, preferably 2 to 15 C atoms.

- 15 Examples of useful directive chiral and achiral polymertizable mesogenic compounds are shown in the following list of compounds, which should, however, be taken only as illustrative and is in no way intended to restrict, but instead to explain the present invention



35



15

20

25

30

35

WO 02/40614

PCT/EP01/0944

- 42 -

preferably selected of formula VIa-VIi and/or at least one polymerizable chiral compound of formula I.

- 5 The preparation of an enisotropic polymer film with twisted structure from a polymerizable mixture is generally described for example in D.J. Broer, et al., Angew. Makromol. Chem. 183, (1990), 45-66. The cholesteric polymerizable mixture is coated onto a substrate, aligned into uniform planar orientation, and polymerized in situ by exposure to heat or actinic radiation, thereby fixing the uniform alignment.
- 10 Alignment and curing are carried out in the chiral liquid crystalline phase of the polymerizable mixture.
- Actinic radiation means irradiation with light, like UV light, IR light or visible light, irradiation with X-rays or gamma rays or irradiation with high energy particles, such as ions or electrons. As a source for actinic radiation for example a single UV lamp or a set of UV lamps can be used. Another possible source for actinic radiation is a laser, like e.g. a UV laser, an IR laser or a visible laser.
- 20 For example, when photopolymerizing by means of UV light, a photoinitiator can be used that decomposes under UV irradiation to produce free radicals or ions that start the polymerization reaction. It is also possible to use a cationic photoinitiator, when curing reactive mesogens with for example vinyl and epoxide reactive groups, that photocures with cations instead of free radicals. As a photoinitiator for radical polymerization for example the commercially available Irgacure 651, Irgacure 184, Darocure 1173 or Darocure 4205 (all from Ciba Geigy AG) can be used, whereas in case of cationic photopolymerization the commercially available UVI 6974 (Union Carbida) can be used. Preferably the polymerizable liquid crystalline mixtures comprising polymerizable chiral compounds of formula I and/or polymerizable mesogenic compounds of formulae VI and VII additionally comprise 0.01 to 10 %, in particular 0.05 to 8 %, very preferably 0.1 to 5 % by weight of a photoinitiator, especially preferably a UV-photoinitiator.
- 35

Preferably polymerization is carried out under an atmosphere of inert gas, preferably under a nitrogen atmosphere.

5 As a substrate for example a glass or quartz sheet as well as a plastic film or sheet can be used. It is also possible to put a second substrate on top of the coated mixture prior to, during and/or after polymerization. The substrates can be removed after polymerization or not. When using two substrates in case of curing by actinic radiation, at least one substrate has to be transmissive for the actinic radiation used for the polymerization. Isotropic or birefringent substrates can be used. In case the substrate is not removed from the polymerized film after polymerization, preferably isotropic substrates are used. Preferably at least one substrate is a plastic substrate such as for example a film of polyester such as polyethylene terephthalate (PET), of polyvinyl alcohol (PVA), polycarbonate (PC) or triacetylcellulose (TAC), especially preferably a PET film or a TAC film. As a birefringent substrate for example an uniaxially stretched plastic film can be used. For example PET films are commercially available from ICI Corp. under the trade name Melinex.

10
15
20

The polymerizable mixture is preferably coated as a thin layer on a substrate or between substrates, and aligned in its chiral mesophase, e.g. the cholesteric or chiral smectic phase, to give a planar orientation, i.e. wherein the axis of the molecular helix extends transversely to the layer. Planar orientation can be achieved for example by shearing the mixture, e.g. by means of a doctor blade. It is also possible to apply an alignment layer, for example a layer of rubbed polyimide or sputtered SiO_2 , on top of at least one of the substrates. Alternatively, a second substrate is put on top of the coated material. In this case, the shearing caused by putting together the two substrates is sufficient to give good alignment. It is also possible to apply an electric or magnetic field to the coated mixture.

25
30

35 In some cases it is of advantage to apply a second substrate not only to aid alignment of the polymerizable mixture but also to exclude

oxygen that may inhibit the polymerization. Alternatively curing can be carried out under an atmosphere of inert gas. However, curing in air is also possible using suitable photoinitiators and high lamp power. When using a cationic photoinitiator oxygen exclusion most often is not needed, but water should be excluded.

An inventive polymerizable liquid crystalline mixture for the preparation of anisotropic polymer films comprises preferably 0.1 to 35 %, in particular 0.5 to 15 % and very particularly preferably 0.5 to 5 % by weight of one or more polymerizable chiral compounds of formula I. Polymerizable liquid crystalline mixtures are preferred that comprise 1 to 3 chiral compounds of formula I.

The inventive polymerizable liquid crystalline mixtures can additionally comprise one or more other suitable components such as, for example, catalysts, sensitizers, stabilizers, inhibitors, co-reacting monomers, surface-active compounds, lubricating agents, wetting agents, dispensing agents, hydrophobing agents, adhesive agents, flow improvers, defoaming agents, deaerators, diluents, reactive diluents, auxiliaries, colourants, dyes or pigments.

Preferably the inventive polymerizable mixture comprises a stabilizer that is used to prevent undesired spontaneous polymerization for example during storage of the composition. As stabilizers in principle all compounds can be used that are known to the skilled in the art for this purpose. These compounds are commercially available in a broad variety. Typical examples for stabilizers are 4-ethoxyphenol or butylated hydroxytoluene (BHT).

It is also possible, in order to increase crosslinking of the polymers, to add a non mesogenic compound with two or more polymerizable functional groups, preferably in an amount of up to 20% by weight, to the polymerizable mixture alternatively or additionally to multifunctional mesogenic polymerizable compounds. Typical examples for difunctional non mesogenic monomers are alkylacrylates or alkylmethacrylates with alkyl groups of 1 to 20 C

atoms. Typical examples for non mesogenic monomers with more than two polymerizable groups are trimethylpropanetrithiacrylate or pentaerythritoltetraacrylate.

- 5 Polymerization of inventive compositions comprising compounds with only one polymerizable functional group leads to linear polymers, whereas in the presence of compounds with more than one polymerizable functional group crosslinked polymers are obtained.

- 10 For the preparation of enisotropic polymer gels, the liquid crystalline mixtures can be polymerized in situ as described above, however, in this case alignment of the polymerizable mixture is not always necessary.

- 15 Due to the presence of a photoisomerizable group in the compounds of formula I, the chirality of the inventive compounds and liquid crystalline mixtures can be changed by photoradiation. Potoradiation can be achieved for example with irradiation by UV
20 light or other high energy sources such as lasers.

- The photoisomerizable compounds of formula I are particularly suitable for the preparation of cholesteric films or layers with planar alignment. Such layers or films show selective reflection of visible light that is circularly polarized, caused by interaction of incident light with the helically twisted structure of the cholesteric material. The central wavelength of reflection λ depends on the pitch p and average refractive index n of the cholesteric material according to equation (2)

- 30
$$\lambda = n \cdot p \quad (2)$$

- The bandwidth $\Delta\lambda$ of the reflected wavelength band depends on the pitch and the birefringence Δn of the cholesteric material according to equation (3)

- 35
$$\Delta\lambda = \Delta n \cdot p \quad (3)$$

The inventive compounds and mixtures can for example be used to prepare reflective cholesteric films wherein the optical properties, like the reflection wavelength λ and the reflection bandwidth $\Delta\lambda$, can be varied easily. For example, cholesteric reflective films with a horizontal pattern comprising regions of different reflection wavelength λ , or broadband reflective films with a broad bandwidth $\Delta\lambda$ of the reflected wavelength band can be prepared. The preparation of such films is described for example in WO 00/34808 and in P. van de Witte et al., J. Mater. Chem. 9 (1999), 2087-2094, the entire disclosure of which is incorporated into this application by way of reference. The preparation of patterned cholesteric films and of broadband reflective films is also exemplarily described below.

A cholesteric film with variable wavelength can for example be prepared as follows:

A thin layer of a cholesteric polymerizable mixture comprising an inventive chiral photoisomerizable compound of formula I is coated onto a substrate and aligned into planar orientation as described above. The coated and aligned layer shows selective reflection of a wavelength λ that is depending on the helical pitch p according to above equation (2). If the coated layer is exposed to photoradiation of a suitable wavelength, the photoisomerizable group(s) in the compound of formula I is isomerized. For example, in case the compound of formula I comprises a photoisomerizable group PI of formula IIIa wherein D' and D are CH (stilbene group), the stilbene group will undergo E-Z-isomerization if the wavelength of radiation is selected accordingly between 300 and 400 nm. This causes a shift of the HTP of the photoisomerizable compound and, according to above equation (1), a change in the helical pitch p and thus in the reflection wavelength λ of the layer. The degree of isomerization and the shift of λ can be controlled by varying e.g. the irradiation time and/or the radiation dose. The structure of the layer is then fixed by in-situ polymerization.

If only a part of the layer is exposed to photoradiation, the helical pitch and reflection wavelength will change only in the exposed parts, but remain unchanged in the non-exposed parts. This can be achieved for example by photoradiation through a photomask that is applied on top of the coated layer. Afterwards, the cholesteric structure is fixed in those parts where the pitch has changed by polymerization, for example by in-situ photopolymerization through the photomask. If the above steps of photoisomerization and (photo)polymerization are then repeated for the previously non-exposed parts of the coated layer under different conditions, e.g. different irradiation time and/or radiation dose, a patterned cholesteric film is obtained with different regions showing different reflection wavelengths. Such patterned films are suitable for example for use as colour filter in optical or electrooptical devices like liquid crystal displays or projectors. They can also be used for security markings, e.g. to identify or prevent falsification of credit cards, passports, bank notes or other documents of value.

A broadband reflective cholesteric film can for example be prepared as follows:

A layer of a cholesteric mixture with planar orientation comprising a photoisomerizable compound of formula I additionally comprises a dye having an absorption maximum at the wavelength where the isomerizable compound shows photoisomerization. For example, the mixture may comprise an isomerizable compound showing isomerization at a wavelength in the UV range together with a UV dye. If the mixture is exposed to UV radiation as described above, the dye will create a gradient in UV light intensity throughout the thickness of the layer. As a consequence, the isomerization is faster at the top of the layer than at the bottom and a pitch gradient is created, leading to a broadening of the reflected wavelength band. The pitch gradient and reflection bandwidth can be controlled for example by varying the film thickness, irradiation time, radiation dose and/or the concentration of the UV dye and the photoisomerizable compound. If the cholesteric mixture comprises one or more

polymerizable components, the structure of the film can be fixed by in-situ polymerization.

- 5 From the foregoing description, one skilled in the art can easily ascertain the essential characteristics of this invention, and without departing from the spirit and scope thereof, can make various changes and modifications of the invention to adapt it to various usages and conditions.
- 10 Without further elaboration, it is believed that one skilled in the art can, using the preceding description, utilize the present invention to its fullest extent. The following examples are, therefore, to be construed as merely illustrative and not limitative of the remainder of the disclosure in any way whatsoever.
- 15 In the foregoing and in the following examples, unless otherwise indicated, all temperatures are set forth uncorrected in degrees Celsius and all parts and percentages are by weight.
- 20 The values of the helical twisting power HTP of a chiral compound in a liquid crystalline host are given according to the equation $HTP = (p-c)^{-1}$ in μm^{-1} , wherein p is the pitch of the molecular helix, given in μm , and c is the concentration by weight of the chiral compound in the host given in relative values (thus, e.g. a concentration of 1 % by weight is corresponding to a value of c of 0.01).
- 25 Unless indicated otherwise, the HTP values of the examples were determined in the commercially available liquid crystal host mixture MLC-6260 (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) at a concentration of 1 % and a temperature of 20 °C.
- 30 The following abbreviations are used to illustrate the liquid crystalline phase behaviour of the compounds: C = crystalline; N = nematic; S = smectic; N*, Ch = chiral nematic or cholesteric; I = isotropic. The numbers between these symbols indicate the phase transition temperatures in degree Celsius. Furthermore, mp. is the melting point,
- 35

Δn is the birefringence at 589 nm and 20 °C and $\Delta\epsilon$ is the dielectric anisotropy at 20 °C. C* in a chemical formula denotes a chiral C atom. DCM is dichloromethane.

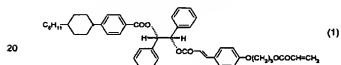
- 5 "Conventional workup" means: water is added if necessary, the mixture is extracted with methylene chloride, diethyl ether or toluene, the phases are separated, the organic phase is dried and concentrated by evaporation, and the product is purified by crystallization and/or chromatography.

10

Examples

Example 1

- 15 Compound (1) was prepared as described below



4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-benzoic acid 2-hydroxy-1,2-diphenyl-ethyl ester (1a)

- 25 To a jacketed flask (1L) 4-(4-pentyl-cyclohexyl)-benzoic acid (6.31g, 23mmol), S,S-1,2-diphenyl-ethane-1,2-diol (5.00g, 23mmol), 4-(dimethylamino)-pyridine (0.24g, 2mmol) and N,N' -dicyclohexylcarbodiimide (5.16g, 25mmol) were added, followed by the addition of dichloromethane (50mL), and the mixture stirred at ambient temperature overnight. Solid material was then filtered, the organic layer washed with brine (2x25mL), dried ($MgSO_4$) and the solvent removed under vacuum. Column chromatography (on silica, CH_2Cl_2 as eluent) gave 4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-benzoic acid 2-hydroxy-1,2-diphenyl-ethyl ester (1a) (8.20g, 13mmol, 57%), structure confirmed by 1H , ^{13}C , GC-MS and IR.
- 30
- 35

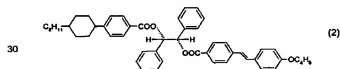
4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-benzoic acid 2-[(E)-3-[4-(6-acryloyloxy-propyloxy)-phenyl]-allanyloxy]-1,2-diphenyl-ethyl ester (1)

- 5 To a round bottomed flask ester (1a) (3.00g, 8mmol), (E)-3-[4-(6-(3-Chloro-propanoyloxy)-propyloxy)-phenyl]-acrylic acid (2.13g, 8mmol), 4-(dimethylamino)-pyridine (0.12g, 1mmol) and N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (1.44g, 7mmol) were added, followed by the addition of dichloromethane (100mL), and the mixture stirred at ambient temperature for 42h. Triethylamine (1.25mL, 9mmol) was then added and the mixture stirred at 35°C overnight after which time the mixture was filtered, washed with brine (3x30mL), dried (MgSO₄) and the solvent removed under vacuum. Column chromatography (on silica, ethyl acetate and 40-60 petrol as eluent 1:9) gave 4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-benzoic acid 2-[(E)-3-[4-(6-acryloyloxy-propyloxy)-phenyl]-allanyloxy]-1,2-diphenyl-ethyl ester (1) (2.0g, 3mmol, 43%), structure confirmed by ¹H, ¹³C, GC-MS and IR.

m.p. = 72 °C, HTP = 43

Example 2-3

- 25 Compound (2) was prepared as described below



4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-benzoic acid 2-(4-formyl-benzoic acid)-1,2-diphenyl-ethyl ester (2a)

35

To a round bottomed flask ester (1a) of example 1 (5.00g, 11mmol), 4-formyl-benzoic acid (1.85g, 11mmol), 4-(dimethylamino)-pyridine (0.12g, 1mmol) and N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (2.27g, 11mmol) were added, followed by the addition of dichloromethane (50mL), and the mixture stirred overnight at 35°C. The reaction mixture was then filtered, washed with water (2x25mL), dried (MgSO₄) and the solvent removed under vacuum. Column chromatography (on silica, CH₂Cl₂ as eluent) gave 4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-benzoic acid 2-(4-formyl-benzoic acid)-1,2-diphenyl-ethyl ester (2a) (2.0g, 3mmol, 43%), structure confirmed by ¹H, ¹³C, GC-MS and IR.

4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-benzoic acid 2-(4-(E)-2-(4-Butoxy-phenyl)-vinyl-benzoic acid)-1,2-diphenyl-ethyl ester (2)

(4-n-Butoxybenzyl)triphenylphosphonium bromide (3.54g, 7mmol) was added to a jacketed vessel (1L), dissolved in tetrahydrofuran (200mL) and cooled to 5°C. Potassium t-butoxide (0.80g, 8mmol) was then added and the mixture stirred for 30min., after which ester (2a) (4.00g, 7mmol) was added and stirred for a further 30min., before slowly increasing the temperature to 25°C and stirring overnight. The reaction mixture was then washed with brine (2x50mL), the organic layer dried (MgSO₄) and the solvent removed under vacuum. After column chromatography (on silica, 1st with CH₂Cl₂ as eluent, 2nd with ethyl acetate and petrol (40-60) as eluent 1:9) 4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-benzoic acid 2-(4-(E)-2-(4-Butoxy-phenyl)-vinyl-benzoic acid)-1,2-diphenyl-ethyl ester (2) was isolated as both the *cis*- (0.80g, 1mmol, 15%) and *trans*- (1.00g, 1mmol, 19%) isomers. The structures were confirmed by ¹H, ¹³C, GC-MS and IR.

cis-isomer: m.p. = 96 °C, HTP = 13

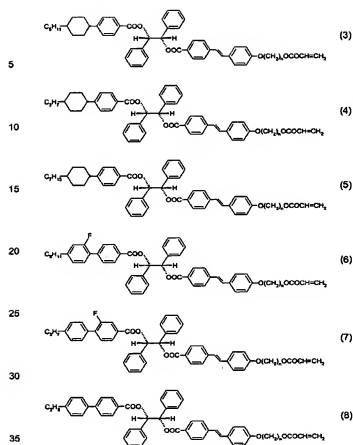
trans-isomer: m.p. = 130 °C, HTP = 33

The following compounds, wherein n is 3 or 6, are prepared analogously

WG 82/40614

PCT/EP01/10944

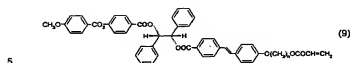
- 52 -



WD 82/40614

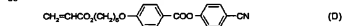
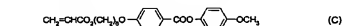
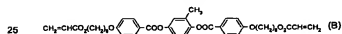
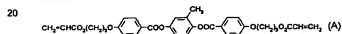
PCT/KP01/10944

- 53 -

Example 10 - Preparation of a polymer film

10 The polymerizable mixture M was formulated, comprising

Compound A	51.70 %
Compound B	12.95 %
Compound C	23.70 %
Compound D	9.30 %
FX 13	1.18 %
TPPO	1.18 %
4-Methoxyphenol	0.03 %



Compounds (A), (B), (C) and (D) can be prepared according or in analogy to the methods described in D.J.Broer et al., Makromol. Chem. 190, 3201-3215 (1989). FX13® is a polymerizable nonionic

WG 82/40614

PCT/EP01/0944

- 54 -

surfactant with a perfluoroalkyl group which is commercially available from 3M Corp. TPO (2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide, Tredemerk Lucirin® TPO) is a commercially available photoinitiator (from BASF AG).

Mixture M is dissolved in xylene to give solution S1 with a concentration of 50 % of total solids. 0.0385 g of compound (1) of example 1 are added to 0.9586g of solution S1 to give solution S2 with the concentration of (1) being 7.94 % of total solids.

Thin films of the solution S2 are coated onto a substrate and isomerized in air for different periods of time, using 3.8 mW/cm² radiation from a medium pressure Hg lamp. Immediately after isomerization each film was polymerized using approx. 15 mW/cm² radiation from the same medium Hg pressure lamp in an N₂ atmosphere. In this way, the following polymer films are obtained

Sample	P1	P2	P3	P4	P5
Isomerization time (s)	0	0.5	1	2	3

The reflection spectrum of the polymer films P1-P5 are depicted in Figure 1. It can be seen that the central wavelength of reflection is shifted towards higher values with increasing isomerization time.

Figure 2 depicts the central wavelength of reflection of films P1-P5 versus isomerization time.

The preceding examples can be repeated with similar success by substituting the generically or specifically described reactants and/or operating conditions of this invention for those used in the preceding examples.

From the foregoing description, one skilled in the art can easily ascertain the essential characteristics of this invention, and without departing from the spirit and scope thereof, can make various

W/O 02/40614

PCT/EP01/10944

- 55 -

changes and modifications of the invention to adapt it to various conditions and usages.

5

10

15

20

25

30

35

Patent Claims

1. Photosomerizable chiral compounds of formula I

5



I

10

wherein

15

X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 and X^6 independently of each other denote H, straight chain or branched alkyl with 1 to 20 C atoms wherein one or more CH_2 groups can also be replaced by $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NR}^2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, or $-\text{C}=\text{C}-$ in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another and wherein one or more H-atoms can also be replaced by F or Cl, or denote an aliphatic or aromatic carbocyclic or heterocyclic group with 3 to 40 C atoms that may also comprise fused and/or substituted rings, or two of X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 and X^6 may also together form an optionally substituted cyclic group with up to 40 C atoms,

20

with the provisos that $X^1 \neq X^2 \neq X^3$ and $X^4 \neq X^5 \neq X^6$, and that the compound comprises at least one photoisomerizable group and at least one mesogenic group, or at least one group that is photoisomerizable and mesogenic.

25

2. Chiral photoisomerizable compounds according to claim 1, wherein

30

X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 and X^6 are independently of each other

35

- a) H or straight chain or branched alkyl with 1 to 20 C atoms wherein one or more CH_2 groups can also be replaced by $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NR}^2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}=\text{C}-$ in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one

WO 02/40614

PCT/EP01/10944

- 57 -

another and wherein one or more H-atoms can also be replaced with F or Cl,

b) $-B-(Sp)_n-G$, or

c) $-B-(Sp)_n-(M^1-Z^1)_n-(P1)_n-(Z^2-M^2)_n-R$,

wherein two of X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 and X^6 may also form together a cyclic group with up to 40 C atoms that is optionally substituted with one or more groups R , and

$X^1 \neq X^2 \neq X^3$ and $X^4 \neq X^5 \neq X^6$,

R^0 is H or alkyl with 1 to 4 C atoms,

G is an aliphatic or aromatic carbocyclic or heterocyclic group with 3 to 40 C atoms that may also comprise fused rings and may also be substituted with one or more groups R,

R is H, halogen, NO_2 , CN, SGN , SF_6 , straight chain, branched or cyclic alkyl with 1 to 25 C atoms wherein one or more CH_3 groups can also be replaced by $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-NR^0$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another, and wherein one or more H-atoms can also be replaced by F or Cl, or $P-(Sp)_n$,

P is a polymerizable group,

Sp is a spacer group with 1 to 20 C atoms,

n is 0 or 1,

WO 02/40614

PCT/EP01/0944

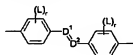
- 58 -

- B is -O-, -S-, -NR⁶-, -O-CO-, -NR⁶-CO-, -O-COO-, -OCH₂-, -S-CO-, -S-COO- or a single bond,
- 5 PI is a photoisomerizable group that may in addition be mesogenic,
- M¹ and M² are independently of each other a mesogenic group,
- 10 I, k and l are independently of each other 0 or 1,
- Z¹ and Z² are independently of each other -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CO-NR⁶-, -NR⁶-CO-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CH₂CF₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CH=CF-, -(CH₂)_n-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -C≡C- or a single bond, and
- 15 at least one of X¹, X², X³, X⁴, X⁵ and X⁶ is -B-Sp-(M¹-Z¹)-(PI)_k-(Z²-M²)-G, with k in at least one of those groups being 1.
- 20 3. Chiral photoisomerizable compounds according to at least one of claims 1 and 2, wherein M¹ and M² are of formula II
- 25
$$\text{-(A}^1\text{-Z)}_m\text{-A}^2\text{-} \quad \text{II}$$
- wherein
- A¹ and A² are independently of each other selected from
- 30 e) 1,4-phenylene in which, in addition, one or more CH groups may be replaced by N,
- b) 1,4-cyclohexylene in which, in addition, one or two non-adjacent CH₂ groups may be replaced by O and/or S,
- 35

- 5 c) 1,3-dioxolane-4,5-diyl, 1,4-cyclohexenyne,
1,4-bicyclo-(2,2,2)-octylene, piperidine-1,4-diyl,
naphthalene-2,6-diyl, decahydro-naphthalene-
2,6-diyl, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-2,6-diyl
or indane-2,5-diyl,
- it being possible for all these groups to be
unsubstituted or mono- or polysubstituted with L,
- 10 L is halogen, CN, SCN, NO₂, SF₅ or an alkyl, alkoxy,
alkylcarbonyl or alkoxycarbonyl group with 1 to 7 C
atoms, wherein one or more H atoms may be
substituted with F or Cl,
- 15 Z has in each case independently one of the
meanings of formula I, and
- m is 0, 1, 2 or 3.
- 20 4. Chiral photoisomerizable compounds according to at least one
of claims 1 to 3, wherein one to four of X¹ to X⁶ denote H,
cyclohexyl, phenyl that is optionally substituted with 1 to 4
groups L as defined in formula II, or -(COO)_n-S with a being 0 or
25 1 and S being alkyl with 1 to 4 C atoms.
5. Chiral photoisomerizable compounds according to at least one
of claims 1 to 4, wherein PI is of formula III
- 30 -C¹-D¹=D²-C² III
- wherein
- 35 D¹ and D² are independently of each other CH or N or a
saturated C atom in a carbocyclic or heterocyclic 5-
or 6-membered ring, and

C¹ and C² are independently of each other a bivalent aliphatic or aromatic carbocyclic or heterocyclic group with 3 to 40 C atoms that may also comprise fused rings, C¹ and D¹ or C² and D² may also together form a cyclic group, and C¹ may also denote a single bond.

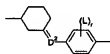
6. Chiral photoisomerizable compounds according to claim 5, wherein Pi is selected of the following formulae



IIIa



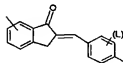
IIIb



IIIc



IIId



IIIE

wherein D¹ and D² have the meaning of formula III, L has the meaning of formula II, and r is 0, 1, 2, 3 or 4.

- 5 7. Chiral photosomerizable compounds according to at least one of claims 1 to 6, wherein at least one of R¹ and R² denotes P-
Sp-, wherein

10 P is $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-COO-}$, $\text{W}^2\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{CH-}$, $\text{W}^2 \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array} (\text{CH}_2)_k \text{O-}$,
 $\text{CH}_2=\text{CW}^2\text{-O-}$, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-O-}$, $\text{HO-CW}^3\text{W}^2\text{-}$, $\text{HS-CW}^3\text{W}^2\text{-}$,
 $\text{HW}^2\text{N-}$, $\text{HO-CW}^3\text{W}^2\text{-NH-}$, $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-CO-NH-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-}$
 $(\text{COO})_{k_1}\text{-Phe-(O)}_{k_2}\text{-}$, Phe-CH=CH- , HOOC- , OCN- and
 $\text{W}^1\text{W}^2\text{W}^3\text{Si-}$, with W¹ being H, Cl, CN, phenyl or alkyl with 1
15 to 5 C-atoms, in particular H, Cl or CH₃, W² and W³ being
independently of each other H or alkyl with 1 to 5 C-atoms,
in particular methyl, ethyl or n-propyl, W⁴, W⁵ and W⁶ being
independently of each other Cl, oxoalkyl or oxocarbonylalkyl
with 1 to 5 C-atoms, Phe being 1,4-phenylene and k₁ and k₂
20 being independently of each other 0 or 1, and

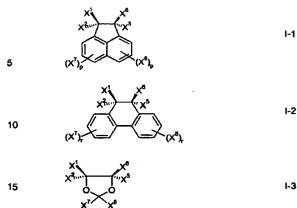
Sp is straight chain or branched alkylene having 1 to 20 C atoms,
in particular 1 to 12 C atoms, in which, in addition, one or
more non-adjacent CH₂ groups may be replaced by -O-, -S-,
25 -NR⁵-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-,
-CH(halogen)-, -CH(CN)-, -CH(OH)-, -(CF₂)_x-, -(CD₂)_x-,
-CH=CH-, -CF=CF-, -CH=CF- or -C=C-, with x being an
integer from 1 to 12, and in which one or more H atoms may
be replaced by halogen, CN or OH.

- 30 8. Chiral photosomerizable compounds according to at least one
of claims 1 to 7, selected of the following formulae

W/O 02/40614

- 62 -

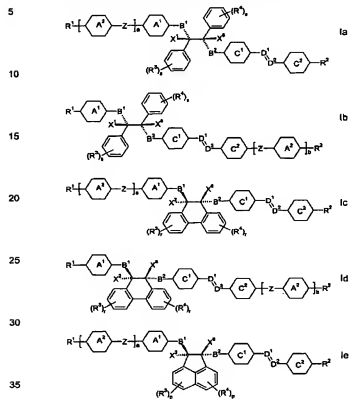
PCT/EPO/19944

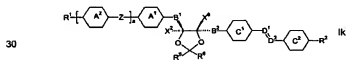
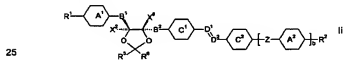
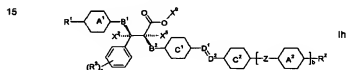
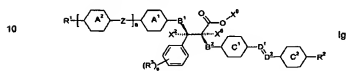
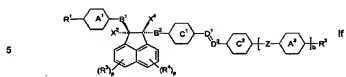


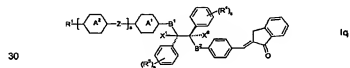
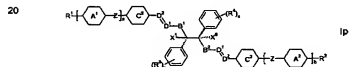
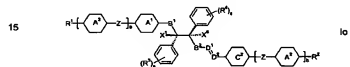
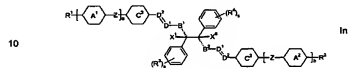
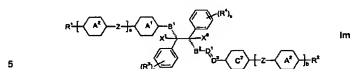
wherein

- 20 X^1 and X^2 are independently of each other halogen, NO_2 , CN , SCN , SF_5 , straight chain or branched alkyl with 1 to 25 C atoms wherein one or more CH_2 groups can also be replaced by $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NR}^2$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}=\text{C}-$ in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another, and wherein one or more H-atoms can also be replaced by F or Cl, or denota an optionally substituted cycloalkyl,
- 25 phenyl, benzyl or fused carbocyclic or heterocyclic aliphatic or aromatic group with up to 25 C atoms that is optionally substituted with one or more groups R as defined in formula 1, or $\text{P}-(\text{Sp})_n$,
- 30 p is in each case independently 0, 1, 2 or 3, and
- 35 r is in each case independently 0, 1, 2, 3 or 4.



9. Chiral photoisomerizable compounds according to at least one of claims 1 to 7, selected of the following formulae









wherein

35  and  have one of the meanings of A¹ and A² given in formula II,

Z has one of the meanings of formula II,

5  and  have one of the meanings of C¹ and C² given in formula III,

D¹ and D² have one of the meanings of formula II,

10 X¹, X² and X⁶ have independently of each other one of the meanings of formula I,

B¹ and B² have independently of each other one of the meanings of B given in claim 2,

15 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ have independently of each other one of the meanings of R given in claim 2,

20 X⁹ is straight chain or branched alkyl with 1 to 25 C atoms wherein one or more CH₂ groups can also be replaced by -O-, -S-, -CO-, -NR¹⁰-, -CH=CH-, -C≡C- in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another, and wherein one or more H-atoms can also be replaced by F or Cl, or denotes a cycloalkyl, phenyl, benzyl or fused carbocyclic or heterocyclic aliphatic or aromatic group with up to 25 C atoms that is optionally substituted with one or more groups R or L as defined in formula I, or P-(Sp)_n,

25 e is 0, 1, 2 or 3,

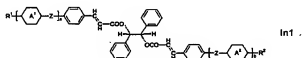
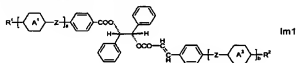
30 b is 0, 1 or 2

p and r have one of the meanings given in claim 8, and

35 s is 0, 1, 2, 3, 4 or 5,

10. Chiral photoisomerizable compounds according to claim 9, wherein B¹ is COO and B² is OCO.

11. Chiral photoisomerizable compounds according to claim 10, selected of the following formulae



wherein R¹, R², Z, A¹, A², a and b have the meanings given in claim 9.

12. Liquid crystalline mixture comprising at least one chiral photoisomerizable compound according to at least one of claims 1 to 11.
13. Liquid crystalline mixture according to claim 12 comprising at least one polymerizable compound, which can be a chiral compound of formula I or an additional polymerizable compound.
14. Linear or crosslinked anisotropic polymer obtainable by polymerizing a mixture according to claim 13.
15. Use of chiral photoisomerizable compounds, mixtures and polymers according to claims 1 to 14 in optical and electrooptical devices like liquid crystal displays or projection

systems, optical elements like polarizers, retardation films, compensators, colour filters or holographic elements, in liquid crystal pigments and films or coloured coatings for decorative or security applications, cosmetic or pharmaceutical compositions, in nonlinear optics and optical information storage.

16. Liquid crystal display comprising a compound according to claims 1 to 11, a mixture according to claim 12 or 13 or a polymer according to claim 14.
17. Polymer film obtainable by coating a polymerizable mixture according to claim 13 comprising a chiral photoisomerizable compound of formula I onto a substrate, aligning the mixture into planar orientation, and polymerizing the mixture, wherein at least a part of the mixture before or during polymerization is exposed to actinic radiation of a wavelength where the chiral photoisomerizable compound shows photoisomerization, thereby changing its chirality.
18. Colour filter or broadband reflective polarizer comprising a polymer film according to claim 17.

WO 02/40614

1/1

PCT/EPO/19944

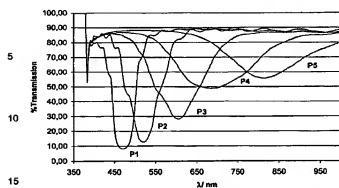


Figure 1

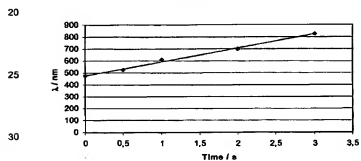


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Search Report
PCT/JP 01/10944

Category		Publication No.
A		1-4, 7, 9, 10, 12-18
A		1, 5, 6
A		1

Page 2 of 2

International Application No. PCT/JP 01/00944

FURTHER INFORMATION CONTAINED FROM PCTISA/210

Continuation of Box 1.2

Present claims 1-18 relate to an extremely large number of possible compounds, as well as liquid crystal mixtures comprising the claimed compounds, use of the claimed compounds and displays. Support within the meaning of Article 6 PCT and disclosure within the meaning of Article 5 PCT is to be found, however, for only a very small proportion of the compounds claimed. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be supported and disclosed, namely compounds recited in the examples 1-9 and a reasonable generalisation thereof.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 56.1(c) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Pub. No. and Publication No.

PCI/EP 01/10944

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family member ID	Publication date
US 2328207 A	17-02-1999	DE 19934162 A1	18-02-1999
		JP 11302229 A	02-11-1999

Form PCT/ISRP/98 Patent family member table, 1998

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/13	G 0 2 F 1/13 5 0 0	
G 0 2 F 1/1335	G 0 2 F 1/1335	

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

- (72) 発明者 ヴォーガン スピッカーズ, ジュリアン
イギリス国 ハンブシャー エスオー 5 2 9 エヌイー、サウサンブトン、ノース パッデスリー、モータイマー ウェイ 5 1
- (72) 発明者 ダン, クリストファー
イギリス国 ハンブシャー エスオー 1 7 1 ユーエヌ、サウサンブトン、ハイフィールド ロード、キングフィッシャー コート、フラット 4
- (72) 発明者 ハーディング, リチャード
イギリス国 ハンブシャー エスオー 5 0 7 ジュエイワイ、イーストレイ、フェア オーク、エーランド クロース 4
- (72) 発明者 ハッサル, イアン
イギリス国 ハンブシャー ビーエイチ 2 4 1 エックスエル、リングウッド、ボールナー、ホルム クロース 8
- (72) 発明者 ジェンキンス, トニー
イギリス国 ハンブシャー ビーエイチ 2 4 1 エックスエル、リングウッド、ボールナー、ハドソン クロース 1
- (72) 発明者 メイ, アリソン
イギリス国 ドーセット ビーエイチ 2 1 3 エックスエフ、ウィンボーン、コーフィ ミューレン、ハドリアン ウェイ 1 0
- (72) 発明者 グリーンフィールド, サイモン
イギリス国 ドーセット ビーエイチ 2 1 1 エスワイ、ウィンボーン、レブストーン ロード 1 9 2
- F ターム (参考) 2H049 BA02 BA06 BA17 BA42 BC22
2H091 FA08 FA11 FB02 LA12
4H006 AA01 AB64
4H027 BA11 BD14